

Tesis de Posgrado

Corrosión bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de cloruros

Cragolino, Gustavo A.

1975

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Cragolino, Gustavo A.. (1975). Corrosión bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de cloruros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1834_Cragolino.pdf

Cita tipo Chicago:

Cragolino, Gustavo A.. "Corrosión bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de cloruros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1834_Cragolino.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

CORROSION BAJO TENSIONES DEL CIRCONIO Y DE SUS
ALEACIONES EN PRESENCIA DE CLORUROS

Gustavo A. Cragnolino

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

Director: Dr. José R. Galvele

- 1834 -

A Aida, Ana y Ernesto

A la memoria de mi padre

A mi madre, Silvia y Marcelo

Deseo agradecer a todos aquellos que posibilitaron la realización de este trabajo de tesis

- * Al Dr. José R. Galvele por la orientación y el apoyo brindado a lo largo del mismo.
- * A los compañeros del Grupo de Corrosión por su sincera amistad y la inestimable colaboración dada permanentemente.
- * A todos los integrantes del Departamento de Metalurgia y de otros departamentos de la Comisión Nacional de Energía Atómica que de una manera u otra colaboraron en la realización de esta tarea.
- * Al personal técnico del Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Agradezco a la Comisión Nacional de Energía Atómica donde se realizó este trabajo, así como al Programa Multinacional de Metalurgia (O.E.A.) y al Programa ECOMAR, patrocinado por el SENID, por haberlo financiado parcialmente.

INTRODUCCION

El objeto de este trabajo fué estudiar la corrosión bajo tensiones del Circonio y de sus aleaciones en soluciones acuosas neutras de ClNa . De éstas se empleó el Zircaloy-4. El principal interés por estos materiales, particularmente por la mencionada aleación, reside en su generalizada utilización en los reactores nucleares para proteger al combustible de la acción corrosiva que ejerce el medio utilizado para moderar el flujo de neutrones y/o transmitir el calor. Un requisito indispensable es que posean, como es el caso del Circonio, una baja sección de captura de los neutrones térmicos. Además, se requieren propiedades mecánicas adecuadas y suficiente resistencia a la corrosión para soportar las condiciones de trabajo: alta temperatura e irradiación.

Desde dicho punto de vista, en los reactores de potencia refrigerados y moderados por agua o agua pesada a elevada presión el comportamiento es satisfactorio en condiciones normales de operación. Sin embargo, se conoce muy poco sobre su resistencia frente a distintas formas de corrosión localizada, en particular la corrosión bajo tensiones. Esto implica serios inconvenientes en cuanto a la previsión o evaluación de fallas que se puedan producir en situaciones accidentales, así como, desde un enfoque más general y considerando las posibilidades de extender su empleo a otras aplicaciones -favorecido por el progresivo abaratamiento de los costos de su producción-, alcanzar un conocimiento preciso de las posibilidades y limitaciones que presenta el empleo de estas aleaciones.

Por otra parte, resultaba interesante avanzar en el conocimiento de la corrosión bajo tensiones estudiando el comportamiento de un metal hexagonal compacto como es el Circonio, así como la influencia de la deformación en el comportamiento anódico de materiales recubiertos, en contacto con el aire, con una película protectora de óxido.

I N D I C E

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCION

INDICE TEMATICO

INDICE DE FIGURAS

iv

INDICE DE TABLAS

x

RESUMEN

xi

CAPITULO 1

1. CORROSION BAJO TENSIONES	1
1.1 Descripción y alcances de la corrosión bajo tensiones	1
1.2 Relación con otras formas de ataque localizado	2
1.3 Factores que influyen sobre la corrosión bajo tensiones y métodos experimentales empleados	4
1.3.1 Tensiones mecánicas	4
1.3.1a Conceptos generales	4
1.3.1b Métodos experimentales	5
1.3.2 Influencia del potencial	9
1.3.2a Susceptibilidad en el potencial de corrosión	10
1.3.2b Susceptibilidad ante la aplicación de corrientes constantes	10
1.3.2c Susceptibilidad con el potencial controlado	11
1.3.3 Propiedades del medio corrosivo	11
1.3.3a Efecto de los aniones	12
1.3.3b Efecto de los cationes	15
1.3.3c Efecto del ión hidrógeno	15
1.3.3d Otros factores	16
1.3.4 Propiedades metalúrgicas	16
1.3.4a Impurezas	17
1.3.4b Aleantes	17
1.3.4c Estructura cristalina	17
1.3.4d Tamaño de grano	18
1.3.4e Tratamiento térmico	18
1.3.4f Trabajado en frío	18
1.4 Modelos de corrosión bajo tensiones y sistemas en los cuales se han postulado	19
1.4.1 Aleaciones termotratables de Aluminio	20
1.4.2 Aceros de bajo contenido de Carbono	24
1.4.3 Aceros inoxidables austeníticos	25
1.4.4 Aceros de alta resistencia de tracción	32

4.2 Ensayos con velocidad de tracción constante	155
4.2.1 Determinación de las propiedades mecánicas de tracción	155
4.2.2 Comportamiento anódico en condiciones de deformación	162
4.2.3 Observaciones fractográficas	176
4.2.4 Observación de las superficies expuestas	186

CAPITULO 3

ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1. ANALISIS DE LOS RESULTADOS	221
1.1 Comportamiento anódico y picado del Circonio	221
1.2 Comportamiento anódico y picado del Zircaloy-4	239
1.2.1 El potencial de picado y su relación con la corrosión bajo tensiones	239
1.2.2 Análisis de las curvas de carga anódicas y modelos de picado	248
1.3 Corrosión bajo tensiones del Zircaloy-4 y su relación con la del Circonio	268
1.3.1 Ensayos de tracción bajo la acción de una carga constante	268
1.3.2 Ensayos de tracción con una velocidad de deformación constante	275
2. CONCLUSIONES	316

APENDICES

A. Modificación del diagrama de equilibrio potencial/pH considerando el hidruro de Circonio	320
B. Cálculo de la resistencia de polarización	323
C. Cálculo de la superficie libre de óxido en probetas deformadas	325

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	327
----------------------------	-----

INDICE DE LAS FIGURAS

Figuras

1	Curva velocidad de propagación de fisuras/ K_I . Ti-6Al-4V en IK 0,5M	5
2	Curva tiempos de fractura/corrientes anódicas y catódicas. Inox. 18/8 en Cl_2Mg	13
3	Curva tiempos de fractura/corrientes anódicas y catódicas. Aceros martensíticos en cloruros	13
4	Curvas reducción de área/potencial. Aceros de bajo contenido de Carbono en HONa al 35%	13
5	Espectro de comportamientos en la corrosión bajo tensiones	21
6	Esquema del modelo aplicado a la fisuración transgranular	27
7	Esquema del modelo de disolución anódica en los escalones de deslizamiento	27
8	Curvas velocidad de penetración de las fisuras y relación $(i_b^+/i_s^+)/$ potencial. AISI 304 en ClH 1N	33
9	Curva tiempos de fractura/potencial y curvas de polarización anódica. AISI 302 en Cl_2Mg	33
10	Diagrama de flujo correspondiente a la fragilización por Hidrógeno	37
11	Curva tiempos de fractura/potencial y curvas de polarización anódica y catódica. AISI 4340 en ClNa 0,5M	37
12	Diagrama potencial/pH. Circonio en H_2O	41
13	Idem, considerando el ZrH_2	41
14	Probeta de tracción de Zircaloy-4	59
15	Celda de polarización para ensayos de tracción mediante la acción de una carga constante	59
16	Celda de polarización para ensayos con velocidad de deformación constante	65
17	Celda de polarización para ensayos con velocidad de deformación constante, inferior a 1 mm/minuto	65
18	Curva de polarización anódica del Circonio en ClNa 1N	69
19	Picadura del Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	69
20	Curvas densidad de corriente/tiempo. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$	73
21	Curvas densidad de corriente/tiempo. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$	73
22	Curvas densidad de corriente/tiempo. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$	75
23	Curvas densidad de corriente estacionaria/potencial. Circonio traccionado en ClNa 1N	75
24	Curvas densidad de corriente estacionaria pasiva/velocidad de deformación. Circonio en ClNa 1N	79
25	Curvas densidad de corriente/% de deformación. Circonio en ClNa 1N	79
26	Curvas densidad de corriente/tiempo. Circonio en ClNa 1N tamponado con pH = 6,5	81

Figuras

27	Curvas densidad de corriente (escala lineal)/tiempo. Circonio en ClNa 1N tamponado con pH = 6,5	81
28	Ataque del Circonio traccionado con $\dot{\epsilon}$ = constante en ClNa 1N. MEB, con metalizado	85
29	Idem Fig. 28 con un potencial superior	85
30	Escalones de deslizamiento del Circonio en ClNa 1N. MEB, sin metalizado	87
31	Rotura de la película de oxido en los escalones de deslizamiento del Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	87
32	Ataque en escalones de deslizamiento del Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	89
33	Idem Fig. 32 con un aumento mayor	89
34	Idem, Fig. 33 con mayor aumento	91
35	Idem, Fig. 32 con bajo aumento y un potencial superior	91
36	Ataque del Circonio traccionado con $\dot{\epsilon}$ = constante en ClNa 1N tamponado con pH = 6,5. MEB, con metalizado	93
37	Idem, Fig. 36 con mayor aumento	93
38	Curva de polarización anódica del Zircaloy-4 en ClNa 1N	95
39	Picaduras del Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con metalizado	95
40	Picadura del Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con mayor aumento y sin metalizado	99
41	Idem, Fig. 40 con metalizado	99
42	Idem, Fig. 41 con mayor aumento	101
43	Curvas potencial/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N	103
44	Curva potencial estacionario/densidad de corriente. Zircaloy-4 en ClNa 1N	103
45	Picaduras del Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con metalizado	105
46	Picaduras iniciadas en límites de grano del Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, sin metalizado	105
47	Picadura del Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, sin metalizado	107
48	Idem Fig. 47, con metalizado	107
49	Idem Fig. 48, estereopar y mayor aumento	109
50	Curvas densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N traccionado con $\dot{\epsilon}$ = constante	113
51	Curva densidad de corriente estacionaria/densidad de corriente. Zircaloy-4 traccionado en ClNa 1N	113
52	Precipitación de hidruros en límites de grano. Microscopio óptico a) luz polarizada; b) pulido ataque	115
53	Picaduras del Zircaloy-4 cargado con Hidrógeno en ClNa 1N. MEB, con metalizado	119
54	Idem Fig. 53, con mayor aumento	119
55	Oscilograma de potencial correspondiente a un escalón de corriente anódica. Zircaloy-4 en ClNa 1N	121
56	Curvas potencial/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en SO ₄ H ₂ 1N	121
57	Curvas potencial/cantidad de electricidad. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en SO ₄ Na ₂ 1N	125

Figuras

58	Curvas potencial/densidad de corriente durante crecimiento del óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N	125
59	Curvas tiempos de inducción del picado/densidad de corriente. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en ClNa 1N tamponado con pH = 6,5	129
60	Curvas potencial/tiempo. Zircaloy-4 con diferentes concentraciones de ClNa	129
61	Curvas potencial de picado del Circonio y algunas aleaciones (Zircaloy-4)/concentración de iones cloruro	133
62	Curva potencial/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en ClNa 1N tamponado con pH = 6,5	133
63	Idem Fig.62, con densidad de corriente mayor	135
64	Idem Fig.63, con densidad de corriente mayor	135
65	Curva densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 traccionado en ClNa 1N ($\sigma = 0,8 \sigma_f$)	137
66	Curva tiempo de fractura/potencial y curva de polarización anódica. Zircaloy-4 en ClNa 1N	137
67	Fractografía de superficie de fractura. Zircaloy-4 en ClNa ($\sigma = 0,8 \sigma_f$) MEB	141
68	Esquema de la superficie de fractura de la Fig. 66	141
69	Fractografía de la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	143
70	Idem Fig.69, con mayor aumento	143
71	Fractografía de la transición intergranular-transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	145
72	Idem Fig.71, con mayor aumento	145
73	Iniciación intergranular de una fisura. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	147
74	Ataque superficial, intergranular y extendido transgranularmente. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	147
75	Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	149
76	Idem Fig.75, con mayor aumento	149
77	Fractografía de la transición transgranular-dúctil. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	151
78	Fractografía de la zona dúctil. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	151
79	Fractografía de la fractura dúctil del Zircaloy-4 en aire. MEB	153
80	Curva deformación porcentual de rotura/potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$	157
81	Tensión de fluencia y tensión de rotura/potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$	157
82	Deformación porcentual de rotura/velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	159
83	Tensión de fluencia y tensión de rotura/velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	159
84	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$	163

Figuras

85	Densidad de corriente/tiempo con $E > E_p$. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto ⁻¹	163
86	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,0 \times 10^{-5}$ minuto ⁻¹	167
87	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-2}$ minuto ⁻¹	167
88	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 5,3 \times 10^{-2}$ minuto ⁻¹	169
89	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-1}$ minuto ⁻¹	169
90	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-1}$ minuto ⁻¹	171
91	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 7,1 \times 10^{-1}$ minuto ⁻¹	171
92	Densidad de corriente/tiempo. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Tracción Interrumpida. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto ⁻¹	173
93	Densidad de corriente/deformación plástica. Zircaloy-4 en ClNa 1N, con diferentes velocidades de deformación	173
94	Densidad de corriente estacionaria pasiva/velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	177
95	Densidad de corriente (escala lineal)/deformación plástica. Zircaloy-4 en ClNa 1N con diferentes velocidades de deformación	177
96	Densidad de corriente (escala lineal)/deformación plástica, con diferentes potenciales. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto ⁻¹	179
97	Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\dot{\epsilon} =$ constante en ClNa 1N y con $E > E_p$. MEB, con metalizado	179
98	Esquema de la superficie de fractura de la Fig. 97.	181
99	Fractografía de la zona intergranular y de la transición con la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con metalizado	181
100	Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 en ClNa 1N con $E < E_p$. MEB	183
101	Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado en aire. MEB	183
102	Fractografía de la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	187
103	Ataque de los granos de la superficie de fractura intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con metalizado	189
104	Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	189
105	Ataque de los granos en una zona próxima a la iniciación de la fisuración intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	191
106	Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	191
107	Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	193

Figuras

108	Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con metalizado	193
109	Fractografía de la transición intergranular-transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	195
110	Idem Fig.109, con mayor aumento	197
111	Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	199
112	Idem Fig.111, con mayor aumento	201
113	Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB, con metalizado	203
114	Fractografía de la zona dúctil. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	205
115	Micrografía de la superficie del Zircaloy-4 expuesta al ClNa 1N al traccionar con $\dot{\epsilon} = \text{constante}$ y con $E < E_p$. MEB	207
116	Ataque localizado en los límites de granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	207
117	Ataque localizado en los límites de granos y comienzo de la extensión del mismo en los granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	211
118	Ataque extendido en varios granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	211
119	Iniciación y desarrollo de una fisura secundaria. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	213
120	Ataque observado al interrumpir la tracción. Zircaloy-4 en ClNa 1N. MEB	213
121	Idem Fig.120, con mayor aumento y sin metalizado	215
122	Idem Fig.121. con metalizado	215
123	Ataque iniciado en límites de grano y extendido en los granos. Zircaloy-4 en ClNa. MEB, sin metalizado	217
124	Idem Fig.123, con metalizado	217
125	Ataque por debajo de la película de óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	219
126	Densidad de corriente (escala lineal)/tiempo, con $E < E_p$. Circonio en ClNa 1N.	225
127	Densidad de corriente (escala lineal)/tiempo con $E \geq E_p$. Circonio en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$	225
128	Densidad de corriente (escala lineal)/deformación, con $E > E_p$. Circonio en ClNa 1N	233
129	Densidad de corriente sobre el metal libre de óxido/potencial. Circonio en ClNa 1N	233
130	Esquema tentativo de la microestructura del Zircaloy-4	245
131	Densidad de corriente(escala lineal)/tiempo(deformación) con $E \geq E_p$. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$	245
132	Densidad de corriente iónica/campo eléctrico a través de la película de óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N (o en SO_4Na_2 1N)	253
133	Representación esquemática del efecto de KI sobre la velocidad de propagación de las fisuras de diferentes aleaciones de Titanio	271
134	Velocidad media de propagación intergranular (densidad de corriente equivalente)/potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N	271

Figuras

135	Logaritmo del tiempo de propagación de las fisuras/velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	279
136	Velocidad media de propagación intergranular (densidad de corriente equivalente)/ potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto ⁻¹	279
137	Velocidad media de propagación intergranular (densidad de corriente equivalente)/velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	287
138	Velocidad media de propagación intergranular (escala logarítmica)/ velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	287
139	Penetración intergranular de la fisura/velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N	291
140	Fractografía de la superficie de fractura del Circonio traccionado en ClNa 1N con $E > E_p$. MEB, con metalizado	291
141	Fractografía de la primera zona y de la transición a la zona transgranular. Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	295
142	Fractografía de la zona inicial de propagación de la fisura. Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	295
143	Fractografía de la zona inicial de propagación de la fisura. Circonio en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	297
144	Ataque en escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	301
145	Ataque en forma de canal producido en los escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	301
146	Disolución del metal en los canales formados en los escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N. Estereo-par MEB, con metalizado	303
147	Fractografía de la zona transgranular. Circonio en ClNa 1N. MEB, con metalizado	305
148	Fractografía de la zona transgranular. Circonio en ClNa 1N. Estereo-par. MEB, con metalizado	307
149	Iniciación del ataque del Zircaloy-4 en ClNa 1N tamponado (pH = 6,5), al traccionar con $\dot{\epsilon} = \text{constante}$ y con $E > E_p$. MEB	305
150	Idem Fig. 149, con mayor aumento	309
151	Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado en ClNa 1N tamponado (pH = 6,5) y con $E > E_p$. MEB, con metalizado	309
152	Fractografía de la primera zona y de la transición a la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N tamponado (pH = 6,5) con $E > E_p$. MEB, con metalizado	311
153	Fractografía de la primera zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N, tamponado (pH = 6,5). MEB, con metalizado	311

INDICE DE LAS TABLAS

I	Potenciales de picado del Circonio	47
II	Composición media de las principales aleaciones de Circonio	50
III	Composición e impurezas de los materiales empleados	58
IV	Propiedades mecánicas de tracción de los materiales empleados	58
V	Valores del campo eléctrico a través de la película de óxido del Zircaloy-4 en ClNa 1N en función de la densidad de corriente iónica	124
VI	Densidad de corriente sobre el metal libre de óxido y velocidad media de propagación intergranular (calculada), en función del potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N; $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$	247
VII	Idem Tabla VI; $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$	284

R E S U M E N

Conociendo que el Circonio experimenta picado cuando es sometido a una corriente anódica, alcanzando un potencial estacionario, el potencial de picado, el presente trabajo se orientó a determinar si en las mismas condiciones de potencial, tanto el metal como el Zircaloy-4 resultaban susceptibles a la corrosión bajo tensiones.

Se debió determinar el potencial de picado de la aleación empleando técnicas potenciostáticas y galvanostáticas, así como utilizando el electrodo en deformación con el potencial controlado. Para tratar de estudiar con más detalles el picado se trazaron curvas de carga anódicas.

Se comprobó la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones del Zircaloy-4 con potenciales superiores al de picado, mediante ensayos en los cuales se lo sometía a la acción de un esfuerzo de tracción constante.

Mediante la técnica del electrodo en deformación, variando la velocidad de tracción dentro de un rango muy amplio, se pudo confirmar el resultado anterior. Además se estableció la influencia de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de las fisuras. Tanto en el metal como en la aleación se observaron dos etapas que preceden a la rotura mecánica final. La primera se pudo caracterizar como un proceso de disolución anódica, localizado y estimulado por la tensión aplicada, mientras que para la segunda etapa no se logró esclarecer el proceso determinante. La primera etapa presenta una morfología diferente en el Zircaloy-4 con respecto a la observada en la aleación, siendo en ambos la etapa controlante del proceso global. Las diferencias se atribuyen a las características microestructurales de la aleación que facilitan una disolución intergranular.

El trabajo fué desarrollado en tres capítulos. En el Capítulo 1 se efectuó una reseña de los principales modelos propuestos para determinados sistemas específicos a fin de explicar la corrosión bajo tensiones, así como los factores que influyen en el fenómeno. Se resumió el comportamiento electroquímico del Circonio, junto con un examen de las propiedades físico-metalúrgicas de sus aleaciones que tienen más importancia con relación a la corrosión bajo tensiones, comentando también los medios corrosivos en los cuales se la ha detectado.

En el Capítulo 2 se reseñan los detalles experimentales, los métodos empleados y los resultados obtenidos.

En el Capítulo 3 se analizan los mencionados resultados, puntualizando las conclusiones a las que se arribó.

Se incluyen tres apéndices, dos de ellos dedicados al cálculo de variables que interesaban en el desarrollo del trabajo y un tercero, destinado a modificar el diagrama de Pourbaix contemplando la formación de un hidruro de Circonio.

CAPITULO 1

1. CORROSION BAJO TENSIONES

1.1 Descripción y alcances de la corrosión bajo tensiones

Se conoce como corrosión bajo tensiones el fenómeno por el cual los metales y las aleaciones se fracturan sometidas a la acción simultánea de un medio corrosivo específico y de esfuerzos mecánicos de tracción, ya sean aplicados o residuales.

En general el medio corrosivo es una solución electrolítica, pero también puede tratarse de otros medios iónicos tales como electrolitos fundidos o no iónicos, soluciones de no-electrolitos en solventes apolares e inclusive medios gaseosos. Del presente examen excluimos el efecto de los metales líquidos, la denominada fragilización por metales líquidos, así como formas similares de deterioro que presentan otros materiales no-metálicos: vidrios, plásticos, etc.

En lo que sigue consideraremos el fenómeno esencialmente en medios electrolíticos acuosos. En estos casos se observa la aparición de fisuras que se propagan a través del material con velocidades comprendidas entre 10^{-4} mm/seg⁽¹⁾ y 10^{-1} mm/seg⁽²⁾, aunque sin alcanzar las velocidades próximas a la del sonido, típicas de la llamada fractura "frágil". La fisuración, producida en un determinado medio electrolítico bajo la acción de esfuerzos mecánicos de tracción, es una forma de corrosión localizada que se caracteriza porque avanza en un frente muy estrecho, de manera que la relación entre la profundidad y el diámetro de las fisuras resulta muy grande.

De acuerdo al camino trazado por las fisuras en su avance se suele distinguir dos modos diferentes de propagación de las mismas" i) intergranular, o sea siguiendo los límites de granos; ii) transgranular, o sea a través de los granos, en muchos casos según planos cristalográficos definidos (planos de clivaje). Dependiendo del sistema formado por el metal y el medio corrosivo se presenta uno u otro modo de propagación, aunque en determinados casos ambos se observan simultáneamente o consecutivamente. Inclusive determinadas variaciones del potencial o del medio pueden originar la transición de uno a otro modo de propagación.

La corrosión bajo tensiones se manifiesta en aleaciones de Aluminio, de Titanio, de Circonio, aceros comunes, aceros inoxidables, aceros de alta resistencia, latones, etc., que poseen una buena resistencia a la corrosión uniforme debido a la presencia de una película pasivante de óxido o hidróxido sobre su superficie. Dicha película formada en contacto con el aire o en el medio corrosivo los protege de la ulterior acción del mismo. Sin embargo, en determinadas condiciones se produce la aparición de fisuras que reducen rápidamente la sección efectiva, sin que el material simultáneamente experimente una pérdida de peso apreciable. Dicha circunstancia explica la extremada peligrosidad del fenómeno, pues origina fallas catastróficas en lapsos muy reducidos.

1.2 Relación con otras formas de ataque localizado

Existen otras formas de corrosión localizada que interesa mencionar brevemente porque presentan ciertas características comunes entre sí y con la antedicha. La principal es que se observan en sistemas metal-medio corrosivo donde la mayor parte de la superficie expuesta a la acción del medio está protegida por la presencia de una película pasivante.

El picado es un tipo de ataque que se localiza en áreas muy pequeñas, donde la velocidad de disolución es 3×10^4 a 10^6 veces superior a la del resto de la superficie. Se produce cuando en el medio corrosivo se encuentran determinados aniones "agresivos", de los cuales los más comunes son el cloruro y los otros halogenuros superiores, el perclorato, el sulfocianuro e inclusive otros aniones considerados como "no-agresivos" o "pasivantes": el nitrato en el caso del Aluminio⁽³⁾ y el sulfato en el Hierro⁽⁴⁾. Se requiere superar una concentración límite del anión agresivo para que se observe el picado, como fué observado en el caso del hierro en soluciones ácidas con cloruro⁽⁵⁾. El otro factor determinante es que el potencial del sistema metal-solución sea superior a un determinado potencial, el potencial de picado E_p ^(6,7,8).

El ataque intergranular, otro tipo de ataque, se presenta en algunas aleaciones al ser sometidas a determinados tratamientos térmicos. En esas condiciones se producen en los límites de granos efectos de precipitación o de segregación de soluto suficientemente marcados que pueden inducir un empobrecimiento de soluto en la matriz adyacente. Si las propiedades electroquímicas de algunas de dichas zonas (precipitados, segregados, o zona empobrecida en soluto) son adecuadamente diferentes a las de la matriz, el material se torna sus-

ceptible al ataque intergranular. En el caso de aleaciones termotratables de Aluminio en soluciones acuosas de cloruros se ha demostrado la relación que existe con los potenciales de picado de las fases intervinientes^(9,10). Otros materiales, como los aceros inoxidable sensitizados presentan este ataque en diversos medios corrosivos y en amplios rangos de potencial⁽¹¹⁾.

La corrosión en hendiduras ("crevice corrosion") es otro caso de corrosión localizada donde la mayor parte de la superficie está pasivada. Para que se dé se consideraba necesaria la presencia de aniones haluro, aunque como en el caso del picado también se observa con otros aniones⁽¹²⁾. Aún no está suficientemente aclarado si se requiere superar cierto potencial crítico⁽¹²⁾.

Por último se debe mencionar la corrosión-fatiga. Presenta en común con la corrosión bajo tensiones el requerimiento de que actúen simultáneamente el medio corrosivo y tensiones mecánicas. En este caso los esfuerzos mecánicos son cíclicos, pero también dan lugar a la propagación de fisuras que rápidamente reducen la sección efectiva del material en condiciones de soportar cierta carga. Se ha comprobado que las fisuras sólo se propagan en la fracción del ciclo donde actúa una componente efectiva de tracción⁽¹³⁾. A diferencia de las otras formas de ataque localizado se presenta en todas las aleaciones metálicas en presencia de un medio corrosivo. Aparece por consiguiente estando las aleaciones protegidas por una película pasivante, así como en rangos de potencial en los que se produce disolución "activa"⁽¹⁴⁾. Sin embargo, la susceptibilidad es diferente en ambas situaciones.

Todos estos tipos de corrosión localizada tienen características propias debido a la influencia, brevemente mencionada, de factores específicos. Sin embargo, comparten un hecho: la corrosión se localiza en cavidades (picaduras, hendiduras, fisuras) donde el acceso del electrolito está restringido, determinando que la composición del mismo dentro de dichas cavidades sea distinta de la que prevalece en el seno de la solución. Se plantea así, como un problema de importancia común para todos estos casos de corrosión localizada, el transporte de masa (migración, difusión, convección) de las especies iónicas intervinientes en el proceso de disolución, ya sean los aniones o cationes de la solución como los iones originados por la disolución electroquímica del metal en geometrías que originan restricciones a dicho transporte, así como a la distribución del potencial^(15,16).

1.3 Factores que influyen sobre la corrosión bajo tensiones y métodos experimentales empleados

1.3.1 Tensiones mecánicas

1.3.1.a Conceptos generales

La corrosión bajo tensiones sólo se presenta si existe una componente de tracción efectiva actuando sobre el material. Esto también se aplica al caso de tensiones residuales. Es un hecho confirmado que la acción de esfuerzos de compresión no conduce a la corrosión bajo tensiones.

El problema que se plantea es establecer la relación entre la tensión nominal aplicada o eventualmente la tensión real, pero macroscópica, y la tensión requerida para provocar la corrosión bajo tensiones, que es la tensión necesaria para inducir cierta deformación plástica localizada. Evidentemente una fisura que avanza con una cierta velocidad de propagación actúa como un intensificador de tensiones, por lo cual la tensión nominal aplicada no es una variable que refleje realmente el campo de tensiones creado alrededor del vértice de la misma.

Afortunadamente el desarrollo de la Mecánica de Fractura y su aplicación a los problemas de corrosión bajo tensiones^(17,18) está permitiendo encarar y resolver este problema. Aplicando la teoría elástica del continuo a un material que presenta una fisura se puede definir un parámetro K_I que representa la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la misma en función de su profundidad, de la tensión nominal aplicada y de la geometría de la probeta que se utilice.

Para una probeta con forma de placa, con la carga aplicada en un punto remoto y con una fisura central, se tiene:

$$K_I = \sigma a^{1/2} \quad (1.I)$$

donde σ es la tensión nominal aplicada y a es el tamaño de la fisura. Para un valor suficientemente alto de K_I , designado como K_{IC} (tenacidad de la fractura) se produce la propagación crítica de la fisura, denominación empleada cuando las velocidades son del orden de la velocidad del sonido. El valor de K_{IC} , que es una propiedad intrínseca del material, está relacionado con el comportamiento en el aire.

Si un material dado tiene un valor de $K_I < K_{IC}$ por la aplicación de una carga y la existencia previa de una fisura y es expuesto a un medio corrosivo, puede producirse la llamada propagación subcrítica de la fisura preexistente hasta que K_I alcance el valor de K_{IC} y la fisura se propague entonces con la velocidad crítica. El máximo valor de K_I para el cual en un medio dado no se produce el crecimiento subcrítico de la fisura se designa como K_{ISCC} , siendo una propiedad del sistema metal-solución, que además depende del potencial aplicado.

Estos conceptos se han aplicado al estudio de la corrosión bajo tensiones de los aceros de alta resistencia⁽¹⁹⁾, de aleaciones de Aluminio^(20,21) y de Titanio^(2,22). El hecho importante que surge de estas aplicaciones es que la velocidad de propagación de las fisuras está controlada por la intensidad del campo de tensiones en su vértice o sea por K_I , así como por las variables electroquímicas y del medio, como se puede apreciar en la Fig.1.

1.3.1.b Métodos experimentales

Estos han sido recientemente objeto de una revisión crítica^(23,24). Los diferentes métodos de tensionar especímenes para evaluar en un medio corrosivo dado la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones se pueden clasificar así, atendiendo también a la geometría de los especímenes:

a) Probetas sin entalladuras

i) Con deformación total constante: es el más antiguo y consiste en deformar elásticamente por doblado al espécimen de manera que tome forma de U, a fin de inducir tensiones de tracción sobre la superficie convexa. Adolece de serias limitaciones, ya que resulta difícil la determinación correcta del grado de deformación impuesto y por ende de la tensión resultante. Además se relajan las tensiones de manera indeterminada cuando la fisura se propaga. Tiene la ventaja de la simplicidad. La variable que, por lo general, se determina es el lapso para el cual aparecen fisuras visibles, habitualmente observadas con instrumentos ópticos.

ii) Sometidas a una carga constante: se aplica una carga constante que originará un esfuerzo de tracción sobre la sección del espécimen. Como la sección efectiva decrece a medida que la fisura se propaga,

ello implica una situación donde la tensión se va incrementando. La variable que habitualmente se determina es el tiempo de fractura, t_f . A diferencia del caso anterior, la tensión nominal aplicada inicialmente, σ se puede hacer variar sobre rangos bastante amplios. Esto ha permitido hallar expresiones del tipo:

$$\sigma_r = C_1 \log t_f + C_2 \quad (1.II)$$

donde σ_r es la tensión para la cual se produce la fractura al cabo de un lapso t_f , siendo C_1 y C_2 dos constantes. Se ha observado en diversos casos (aceros inoxidables en Cl_2Mg a ebullición, α - latones en solución amoniacal, aleaciones de Aluminio en soluciones de cloruros) que C_1 resulta mayor a tensiones superiores a la tensión de fluencia que a tensiones inferiores. Se tiene así dos rectas que aproximadamente se cortan a la tensión de fluencia⁽²⁵⁾. El hecho importante es que la fractura del material aún se produce con tensiones inferiores a las de fluencia, lo cual revela que existe fluencia localizada como condición necesaria para la iniciación de las fisuras.

Este método así como el anterior tiene el inconveniente que la medida del tiempo de fractura (o de aparición de la primera fisura visible) comprende el tiempo requerido para nuclear la fisura (tiempo de iniciación) y el tiempo de propagación. Se precisa, por tanto, una medición independiente para discriminarlos.

- iii) Sometidas a velocidad de deformación constante: Inicialmente este tipo de ensayos fue propuesto por Hoar y Hines⁽²⁶⁾ y empleado posteriormente^(27,28,29,30,31) para estudiar la corrosión bajo tensiones de diversos aceros empleando velocidades de tracción elevadas a fin de simular en escala macroscópica las condiciones de fluencia y el comportamiento anódico prevalecientes en el vértice de una fisura que se propaga.

Posteriormente⁽³²⁾ se comenzó a emplearlo traccionando con velocidades muy lentas, para detectar susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. Como variables a determinar se puede emplear el tiempo de fractura, t_f , o medidas de ductilidad, tales como la reducción

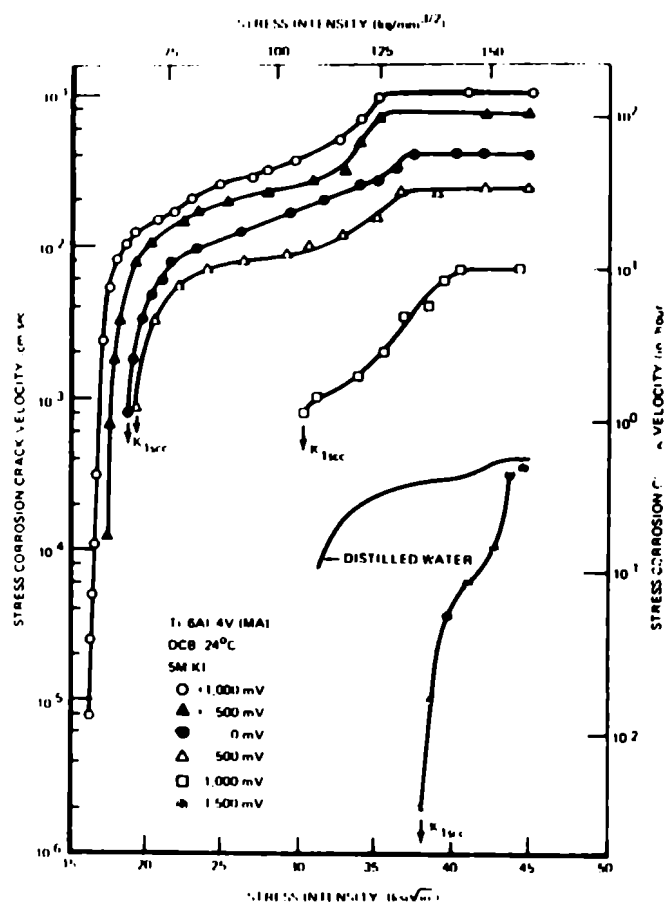


Fig. 1. Efecto de K_I sobre la velocidad de propagación de las fisuras de Ti-6Al-4V en solución de $5.0M$ con diferentes potenciales aplicados (Ref.2)

porcentual de la sección, el porcentaje de elongación u otra propiedad mecánica de tracción que resulte afectada. La ventaja de este tipo de ensayos es que se elimina el tiempo requerido para la iniciación de la fisura, ya que la deformación que se le impone al material permite nuclear con facilidad el ataque localizado. Además es un tipo de ensayo muy severo que origina siempre la fractura del material, sea por fractura dúctil como por corrosión bajo tensiones.

b) Especímenes de geometrías adecuadas con una entalladura.

A partir de la entalladura en muchos casos se inicia una fisura por fatiga, como prerequisite para continuar la propagación en el medio corrosivo. Permite aplicar los conceptos de la Mecánica de Fractura. La importancia de estas consideraciones en cuanto a definir el estado de tensiones en el vértice de la fisura y su implicancia en cuanto a la velocidad de propagación ya han sido señaladas. La limitación seria que presenta este enfoque es su dificultad para aplicarlo al estudio de materiales dúctiles. En estos casos se requieren probetas de gran tamaño (esencialmente de gran espesor) a fin de lograr condiciones de deformación plana que hagan válido el análisis elástico de las tensiones. En caso contrario la zona de deformación plástica que inevitablemente se produce en el vértice de la fisura se hace comparable con las dimensiones de la probeta e invalida el significado asignado a K_I y a K_{ISCC} .

Se ha observado que estas magnitudes, especialmente K_{ISCC} , no son tan reproducibles en experiencias efectuadas en diferentes laboratorios, como sucede con los parámetros mecánicos convencionales tensión de fluencia, resistencia a la tracción, etc.⁽²⁴⁾. Sin embargo, especialmente para aleaciones poco dúctiles, su empleo se ha generalizado y como medida de susceptibilidad resulta ser más adecuada que la mínima tensión de rotura o que el tiempo de fractura para una tensión dada.

1.3.2 Influencia del potencial

Independientemente de los diferentes modelos propuestos para explicar los diferentes casos de corrosión bajo tensiones, la gran mayoría de los resultados experimentales en los más diversos sistemas metal-solución demuestran la influencia de los factores de cinética electroquímica sobre la iniciación y propagación de las fisuras. La variable más adecuada para controlarlos es el

potencial del electrodo metálico en el medio corrosivo.

Los diferentes tipos de ensayos mencionados en la sección anterior se han empleado en las condiciones que se plantean a continuación.

1.3.2.a Susceptibilidad en el potencial de corrosión

Obviamente todos los sistemas en los que se observa corrosión bajo tensiones en circunstancias comunes de servicio se encuentran al potencial de corrosión. Esto naturalmente conducía al ensayo de materiales tratando de reproducir en el laboratorio las condiciones de potencial que existieran en servicio. Las técnicas descritas en la sección 1.3.1.b durante mucho tiempo se emplearon solamente de esa manera. Como el potencial de corrosión para un material dado, con cierto tratamiento de acabado superficial, depende de la presencia y concentración de aniones, iones hidrógeno y otras especies reducibles y no corresponde a una situación de equilibrio, varía con el tiempo e impide una caracterización correcta del fenómeno desde un punto de vista electroquímico. Por otra parte en condiciones comunes de servicio el rango de variación es relativamente estrecho. Un problema grave, sin embargo, es la variación con respecto a los valores habituales por la presencia de especies contaminantes en la solución. Esta situación es de importancia en casi todos los casos de ataque localizado, porque la transición entre una situación de pasividad y otra de disolución localizada suele producirse en un rango estrecho de potenciales.

Este tipo de problemas llevó al agregado de especies oxidantes al medio corrosivo, a fin de efectuar ensayos a potenciales de corrosión en los cuales la aleación fuese susceptible a la corrosión bajo tensiones. Esto conducía implícitamente a caracterizar el fenómeno como posible sólo en medios muy específicos.

1.3.2.b Susceptibilidad ante la aplicación de corrientes constantes

La necesidad de obviar el agregado de oxidantes para modificar el potencial del metal en el medio llevó a la aplicación de corrientes anódicas y catódicas. En diversos casos se comprobó que la susceptibilidad, medida como tiempos de fractura actuando una carga dada, dependía de las corrientes aplicadas.

En el caso del acero inoxidable 18/8 en Cl_2Mg en ebullición se comprobó que el tiempo de fractura disminuía con la aplicación de corrientes anódicas⁽³³⁾ Fig.2, mientras que en aceros martensíticos en soluciones acuosas de ClNa , tal como se observa en la Fig.3, disminuía también en el rango catódico⁽³⁴⁾.

Este tipo de ensayos demostró de una manera inequívoca la influencia de los factores cinéticos electroquímicos en este tipo de fractura de los materiales.

1.3.2.c Susceptibilidad con el potencial controlado

El empleo de corrientes anódicas y catódicas o sea de técnicas galvanostáticas, impedía sin embargo una caracterización adecuada del proceso de disolución electroquímica, al no poderse establecer una correlación sobre todo con el comportamiento anódico de las aleaciones, teniendo en cuenta que en dicho comportamiento estaban comprendidos generalmente fenómenos de pasividad.

Mediante el empleo de técnicas potencioestáticas se han podido definir para muchos sistemas de corrosión bajo tensiones los rangos de potencial en los cuales se presenta el fenómeno. En la Fig.4 se observa un resultado clásico de Humphries y Parkins⁽³²⁾, quienes mediante el empleo de ensayos potencioestáticos donde el material se traccionaba a una velocidad de deformación constante lograron reproducir en el laboratorio las condiciones de potencial que 80 años antes habían producido las roturas catastróficas de las calderas de vapor por "fragilización cáustica".

1.3.3 Propiedades del medio corrosivo

Durante muchos años se sostuvo -inclusive algunos autores aún dan importancia a este aspecto⁽³⁵⁾- que los medios corrosivos que provocaban corrosión bajo tensiones eran altamente específicos. Actualmente como bien lo señala Parkins⁽³⁶⁾, la especificidad planteada ha perdido el carácter restringido que tenía. El fenómeno para una aleación dada se ha observado en un número creciente de medios corrosivos, en muchos casos en rangos de potencial alejados del potencial de corrosión que habitualmente adquiere en esos medios.

Un ejemplo significativo es el de los aceros de bajo contenido de carbono que son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en hidróxidos alcalinos

(31,32,37,38), nitratos^(30,37,38,39) y carbonatos⁽³⁸⁾, donde sólo en nitratos el potencial de corrosión habitualmente hallado coincide con el rango de potenciales en el cual estos aceros son susceptibles.

Lo importante es que las propiedades de los medios corrosivos deben ser tales que resulten compatibles con las condiciones en que se produce la propagación de las fisuras. Esto significa que las reacciones electroquímicas que se producen en su vértice deben tener una velocidad algunos órdenes de magnitud superior que cualquier proceso de disolución que tenga lugar sobre la superficie del metal, incluyendo las paredes de la fisura, pues de otro modo se tendrían condiciones de corrosión generalizada o eventualmente de picado. Lo dominante sobre estas superficies es la cinética de repasivación, que posibilita la reformación de la película protectora una vez que la misma se ha roto por efecto de la deformación.

1.3.3.a Efecto de los aniones

A la luz de lo anterior y tratando de generalizar las observaciones efectuadas se presentan dos tipos de comportamiento:

- a) Aniones que producen rotura localizada de la pasividad: tal sería el caso de aniones como los haluros y en particular los cloruros en aceros inoxidables, aleaciones de Aluminio, de Titanio, etc., en soluciones acuosas neutras. Excepto en el caso de las aleaciones de Titanio, el rango de potenciales en que dichas aleaciones son susceptibles a la corrosión bajo tensiones coincide con el de ruptura de la pasividad por picado⁽⁴⁰⁾; en aceros inoxidables, como se analizará posteriormente, también se puede presentar en otros rangos de potencial en soluciones ácidas a temperatura ambiente.
- b) Aniones que retardan la repasivación: en el caso de aleaciones con menor resistencia a la corrosión generalizada, como los aceros de bajo contenido de carbono, dentro de determinados rangos de potencial se forma en el medio corrosivo la película pasivante. El potencial mínimo al que se produce pasivación es el conocido potencial de Flade⁽⁴¹⁾. El rol de aniones como el nitrato, hidroxilo, carbonato consistiría en reducir la velocidad de repasivación, cuando se rompe la película por acción mecánica⁽³⁶⁾.

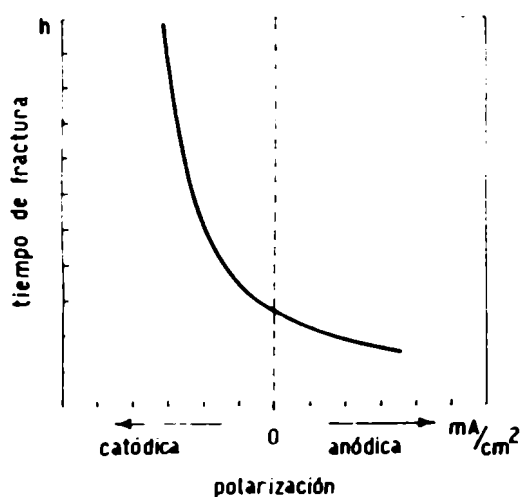


Fig. 2. Efecto de las corrientes anódicas y catódicas sobre el tiempo de fractura. Esquematiza el comportamiento del acero inoxidable 18/8 en solución de Cl_2Mg en ebullición(33).

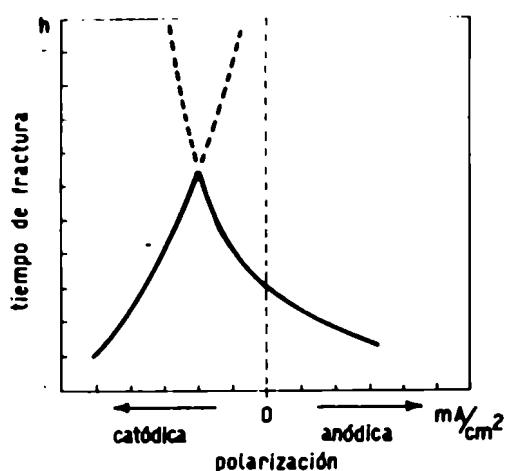


Fig. 3. Efecto de las corrientes anódicas y catódicas sobre el tiempo de fractura. Esquematiza el comportamiento de los aceros martensíticos en soluciones acuosas de cloruros(34).

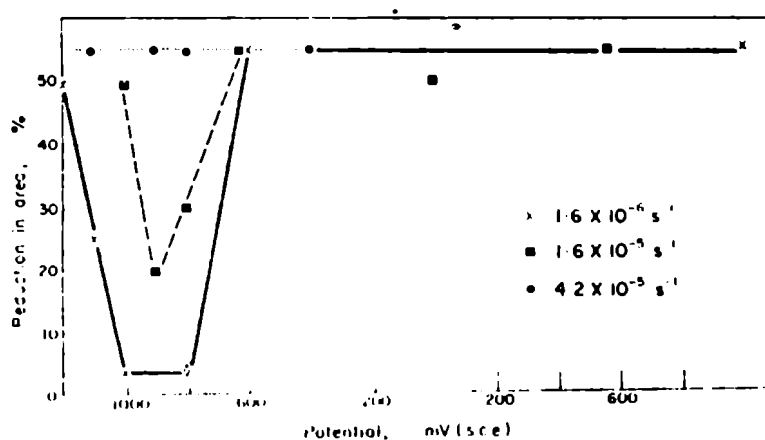


Fig. 4. Efecto del potencial sobre la reducción del área, como medida de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, empleando diferentes velocidades de deformación con aceros de bajo contenido de Carbono en solución de O_2Na al 35% en ebullición(32).

.

.

.

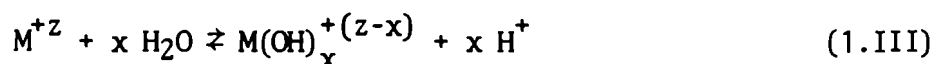
.

.

1.3.3.b Efecto de los cationes

En la medida que los cationes metálicos tienen muy poca influencia sobre el comportamiento anódico o catódico de los metales su efecto sobre la corrosión bajo tensiones se ejerce de manera indirecta. Se presentan dos posibilidades:

- a) Si son especies catiónicas hidrolizables el efecto se ejerce modificando el pH de acuerdo con reacciones del tipo:



Esto explica la disminución del tiempo de fractura del acero inoxidable 18/8 en soluciones acuosas de cloruros a ebullición cuando se trabaja con la secuencia Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , que en ese orden originan pH sucesivamente más ácidos⁽²⁵⁾.

- b) Si son especies reducibles, como por ejemplo el ión Fe^{+3} , el efecto se ejerce modificando en el sentido positivo el potencial de corrosión. Aparentemente⁽⁴²⁾ ésta sería la causa de la corrosión bajo tensiones del Circonio en soluciones acuosas de cloruros en presencia de ión Fe^{+3} ⁽⁴³⁾. Un efecto similar podrían tener el Cu^{+2} , el Co^{+3} , etc.

Otros cationes como el NH_4^+ influirían al dar origen a la formación de especies complejas solubles. Este catión es el que conduce a la corrosión bajo tensiones de los α -latones en solución amoniacal⁽⁴⁴⁾.

1.3.3.c Efecto del ión hidrógeno

La concentración de ión H^+ puede tener gran influencia en medios deai reados en la medida que modifica el potencial de corrosión por ser una especie reducible. Además de alterar la solubilidad de hidróxidos u óxidos pasivantes o desplazar el equilibrio en los procesos de formación de especies complejas. Aparentemente a este último efecto se debe la modificación del modo de propagación de las fisuras de los α -latones en solución amoniacal, cuando se varía el pH⁽⁴⁴⁾.

Pero el hidrógeno tiene además un papel muy particular en relación con la

corrosión bajo tensiones. Como puede reducirse a hidrógeno atómico, adsorberse y difundirse en muchos metales a temperatura ambiente, ciertos casos de corrosión bajo tensiones se explican basándose en un proceso de fragilización por hidrógeno. Este es el caso de los aceros martensíticos en agua de mar^(19,45).

1.3.3.d Otros factores

En muchos casos se ha señalado la influencia del oxígeno o del O_2H_2 en medios que conducen a la corrosión bajo tensiones⁽³⁵⁾. Su efecto está relacionado, tanto en medios naturales como en los preparados en el laboratorio, a la modificación que introducen en el potencial de corrosión por ser especies reducibles.

Otra variable es la temperatura, aunque sobre su influencia no existe ninguna sistematización adecuada.

Un aspecto importante que se debe destacar es que la mayor parte de la información disponible se refiere a la presencia y concentración de las diferentes especies en el seno de la solución. Como se mencionó, la fisura es una zona donde el electrolito tiene un acceso restringido, por lo cual las condiciones locales son muy diferentes a las que prevalecen en el seno de la solución. Se conoce desde hace tiempo sobre la base de ensayos realizados en Aluminio⁽⁴⁶⁾ que en picaduras simuladas la concentración de iones hidrógeno y cloruro, particularmente del primero, son notablemente más altas. Respecto a los aceros Brown y col.^(47,48,49) hallaron que el pH en el interior de una fisura, medido mediante métodos colorimétricos o con microelectrodos adecuados, era de aproximadamente 3,5 aunque el pH de la solución variara entre 2 y 10. El mismo efecto de acidificación se observó en otros metales en Titanio⁽⁴⁷⁾ y posteriormente en Cobre⁽⁵⁰⁾.

En sistemas bajo condiciones de servicio el papel de la temperatura también se debe considerar a la luz de lo anterior. Incrementos locales de la misma, sobre todo a temperaturas próximas a la de ebullición, pueden dar lugar a que ciertas especies agresivas se concentren localmente. Es lo que sucede en la "fragilización cáustica" de los aceros de bajo contenido de carbono⁽⁵¹⁾.

1.3.4 Propiedades metalúrgicas

Se analizará seguidamente la influencia de un conjunto de factores metalúrgicos pero teniendo en cuenta que en muy pocos casos esos factores se han

podido correlacionar satisfactoriamente con una descripción detallada de la microestructura de la aleación y de la influencia de ésta sobre otras propiedades microscópicas. En particular lo que se presenta como relevante es la interacción de la microestructura con las dislocaciones y además la interacción de éstas con las superficies, es decir con la interfase metal-solución, que en realidad es mucho más compleja por la existencia de películas pasivantes.

1.3.4.a Impurezas

Aparentemente los metales puros son inmunes a la corrosión bajo tensiones, por lo cual se ha sugerido que cuando un metal "puro" es susceptible se deben analizar las impurezas en el rango de p.p.m., siendo importante no sólo el contenido sino su distribución⁽⁵¹⁾.

Por ejemplo, el hierro con un contenido de carbono inferior a 0,001% no es susceptible a la corrosión bajo tensiones en soluciones de NO_3NH_4 en ebullición⁽⁵²⁾.

Sin embargo las evidencias no son totalmente concluyentes. Resultados recientes de Pugh y col.⁽⁵³⁾ muestran que el Cobre puro(espectroscópico) se fisura intergranularmente en soluciones amoniacales.

1.3.4.b Aleantes

En las aleaciones y según sus composiciones, en muchos casos vinculadas a la aparición de una segunda fase, se altera sustancialmente la resistencia a la corrosión bajo tensiones con respecto a la observada en los metales puros. Sin embargo el efecto no es directo, de manera tal que concentraciones elevadas de un aleante pueden conferir a una aleación inmunidad a la corrosión bajo tensiones que no existe en el mismo medio corrosivo cuando la concentración del aleante es inferior. Esto ocurre con las aleaciones Fe-18Cr-xNi en Cl_2Mg en ebullición que no son susceptibles cuando el contenido de Níquel supera el 40%⁽²⁵⁾.

1.3.4.c Estructura cristalina

En determinados casos se observó que aleaciones que sólo difieren en

su estructura cristalina presentan un comportamiento muy diferente.

Así el acero inoxidable 18/8 templado (ccc) con 0,08% de Carbono y 0,04% de Nitrógeno se fractura en pocas horas en Cl_2Mg en ebullición, mientras que una aleación similar con 0,004% de Carbono y 0,005% de Nitrógeno que por efecto del templado es ferrítica (cc) no falla en más de 200 horas. Pero si la primera aleación es deformada a la temperatura del Nitrógeno líquido, lo que induce la transformación a cc se vuelve inmune⁽³⁵⁾.

1.3.4.d Tamaño de grano

En muchas aleaciones se ha encontrado una correlación entre el tamaño de grano y la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones⁽³⁵⁾. La susceptibilidad, medida a través de alguna variable representativa como por ejemplo la tensión de fractura, σ_r , aumenta con el aumento del tamaño de grano. Se cumple una relación:

$$\sigma_r = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1. IV)$$

donde σ_0 y k son constantes y d es el tamaño de grano.

1.3.4.e Tratamiento térmico

El tipo de tratamiento térmico altera notablemente la resistencia a la corrosión bajo tensiones. En aleaciones endurecibles por precipitación el efecto resulta muy manifiesto; por ejemplo es el caso de las aleaciones de Aluminio termotratables^(20,21). Lo mismo sucede en aceros martensíticos en los cuales la temperatura de revenido tiene mucha importancia al estar vinculada a la precipitación de un carburo de hierro e que estabiliza la fase martensítica lo cual le confiere mayor dureza al material, aumentando su límite de fluencia pero por otra parte disminuyendo su resistencia a la corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas de cloruros⁽⁴⁵⁾.

1.3.4.f Trabajado en frío

En muchos casos el trabajado en frío aumenta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. Es el caso de las aleaciones de Al-Mg con conteni-

dos de Mg superiores al 6%. Las aleaciones recocidas no se fracturan en soluciones de ClNa al 3%, pero en cambio el tiempo de fractura disminuye con el porcentaje de trabajado en frío⁽⁵⁴⁾.

Sin embargo, también se ha observado la situación inversa. Ciertos aceros de bajo y medio contenido de Carbono (0,03-0,5% de Carbono) se tornan inmunes a la corrosión bajo tensiones en soluciones de nitratos a ebullición cuando se los lamina en frío con reducciones de espesor del 70 al 80%⁽³⁵⁾.

1.4 Modelos de corrosión bajo tensiones y sistemas en los cuales se han postulado

Durante los últimos años se abandonó la idea, prevaleciente durante mucho tiempo, de encontrar un "mecanismo" unificador de todos los fenómenos de corrosión bajo tensiones, paradójicamente mantenida a pesar de que, simultáneamente, se destacaba la especificidad de los medios que los provocaban.

Por otra parte, más que hablar de "mecanismos" en el sentido planteado por la cinética electroquímica de interpretar las ecuaciones globales de velocidad mediante reacciones elementales, sucesivas, alternadas o en combinación cuya suma corresponde al proceso total" y "en las cuales interesa conocer su velocidad individual", pues "si las reacciones son sucesivas la más lenta determina la velocidad total del proceso"⁽⁵⁵⁾ el término correcto sería modelo. Para la mayoría de los sistemas que experimentan corrosión bajo tensiones lo que se ha podido proponer es una descripción cualitativa de los procesos dominantes del fenómeno, así como sobre la base de ciertos supuestos, determinaciones cuantitativas de algunos parámetros significativos de sus etapas controlantes, descriptas en general como reacciones electroquímicas globales.

En presencia de esfuerzos de tracción de una magnitud apropiada se interrelacionan el comportamiento electroquímico del sistema y las propiedades físico-metalúrgicas de la aleación, para conducir a la corrosión bajo tensiones a través de un proceso de disolución muy localizado.

La multiplicidad de factores puestos en juego, descriptos someramente en la Sección 1.3, con su complejidad inherente ha determinado que en la mayor parte de los casos se tengan ideas generales sobre como aquellos ejercen su influencia, más que nada en escala macroscópica. Sólo con respecto a un conjun-

to reducido de sistemas metal-solución existen formulaciones tentativas, en algunos casos comprobadas, de los aspectos microscópicos que son controlantes del fenómeno.

En una reciente revisión sobre el tema, Parkins⁽³⁶⁾ plantea que la mayor parte de los casos conocidos de corrosión bajo tensiones pueden ser dispuestos abarcando un espectro de comportamientos donde un extremo está constituido por los sistemas que son susceptibles debido a que la disolución anódica es el factor dominante, y el otro por aquellos donde ese rol lo cumple la tensión aplicada o residual.

Desde el punto de vista de los procesos que operan, como se evidencia en la Fig.5, dicho espectro puede ser subdividido en tres regiones que corresponden a tres situaciones diferentes, sin que entre las mismas exista una separación neta:

- a) Preexistencia de caminos de disolución anódica preferencial.
- b) Generación de caminos de disolución anódica preferencial por deformación.
- c) Adsorción específica en sitios de deformación localizada.

Fuera del espectro menciona dos situaciones límites: la corrosión intergranular, en ausencia de tensiones mecánicas, de los aceros inoxidables austeníticos sensitizados⁽¹¹⁾ y la fractura frágil que presentan en aire, por ejemplo, los aceros de alta resistencia.

En lo que sigue se analizarán brevemente algunos sistemas distribuidos a lo largo del espectro, comentando brevemente lo esencial de los modelos propuestos y el empleo de algunas técnicas para esclarecer sus aspectos controlantes.

1.4.1 Aleaciones termotratables de Aluminio

El conjunto de las aleaciones termotratables de Aluminio, de las cuales los sistemas Al-Zn-Mg y Al-Cu son dos ejemplos típicos, se caracteriza porque la acción de determinados tratamientos térmicos provoca en soluciones acuosas de cloruros, bromuros y ioduros corrosión bajo tensiones intergranular. La estructura y la composición de estas aleaciones originan una heterogeneidad en ambas variables, generalmente a lo largo de los límites de grano, y como existe

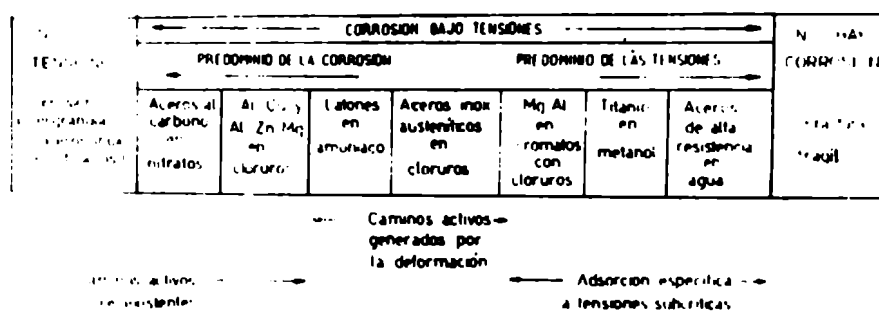


Fig. 5. El espectro de comportamientos que se presenta en la corrosión bajo tensiones, según Parkins(36).

un comportamiento anódico diferente entre éstos y la matriz, dichos caminos preexistentes hacen que la susceptibilidad a la corrosión intergranular sea activada significativamente por la presencia de tensiones.

El efecto de las tensiones mecánicas, así como la influencia de un conjunto de variables metalúrgicas, han sido críticamente revisadas recientemente^(20, 21).

Respecto al Al-4%Cu, en soluciones acuosas de cloruros, así como en el caso del ataque intergranular, fueron Mears, Brown y Dix⁽⁵⁶⁾ quienes propusieron las primeras ideas sobre los aspectos electroquímicos del fenómeno. Las fisuras se propagarían a lo largo de una zona donde la velocidad de disolución es rápida: la zona empobrecida en soluto, aledaña a las partículas intermetálicas precipitadas de Al_2Cu . El papel de las tensiones mecánicas sería el de contribuir al ataque abriendo las fisuras.

Galvele y col.⁽⁴⁰⁾ aclararon los aspectos vinculados al comportamiento anódico de las fases intervinientes. Mediante el empleo de la técnica del electrodo en deformación, controlado potencioestáticamente, y registrando las variaciones de corriente experimentadas durante la tracción, trabajaron con Aluminio puro que representa prácticamente el comportamiento de la zona empobrecida en soluto y con Al-4%Cu solubilizado que representa el comportamiento de los granos. Hallaron que por debajo del potencial de picado de ambos materiales el aumento de corriente observado al traccionar se debe sólo a la repasivación, con la consiguiente reformación de la película de óxido rota mecánicamente durante la deformación. Sólo por encima del potencial de picado la disolución anódica es muy intensa. Como los potenciales de picado de ambas fases difieren en aproximadamente 100 mV, siendo inferior el de la zona empobrecida, si a una aleación de Al-4%Cu envejecida se la somete a un esfuerzo de tracción a un potencial intermedio entre ambos potenciales de picado sufrirá corrosión bajo tensiones intergranular, como fue comprobado empleando velocidades de tracción lentas, pues la velocidad de disolución de la zona empobrecida en soluto es de una magnitud superior en varios órdenes. Pero por debajo del potencial de picado de la zona empobrecida en soluto la aleación es inmune. Si en cambio el potencial aplicado es más de 100 mV superior a dicho potencial de picado el fenómeno de corrosión bajo tensiones queda enmascarado por un picado generalizado a toda la superficie de la aleación, planteándose así, en estas condiciones, la supuesta incompatibilidad entre el picado y la corrosión bajo tensiones que ha sido señalada por algunos autores⁽⁵⁷⁾.

La influencia del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones depende de los mismos factores que en el caso del ataque intergranular, o sea de la variación del potencial del picado con el envejecimiento (40,58).

Por otra parte la influencia de los diferentes aleantes que se tienen en las diversas aleaciones termotratables de Aluminio también se puede establecer a partir de los potenciales de picado (9,10,58).

1.4.2 Aceros de bajo contenido de carbono

Como se mencionó los aceros de bajo y mediano contenido de Carbono son susceptibles a la corrosión bajo tensiones intergranular en diferentes medios: soluciones acuosas de hidróxidos, nitratos y carbonatos (alcalinos, alcalino-térreos o de amonio) relativamente concentradas (2 a 8 N) a ebullición. Estos son medios a los que, por otra parte, se considera en determinadas condiciones inhibidores de la corrosión generalizada de este tipo de aceros.

Recientemente Parkins (37,38) ha revisado su comportamiento. Teniendo en cuenta los factores metalúrgicos, la presencia de precipitados de carburos o de cierta segregación de Carbono en los límites de grano crean las condiciones para la existencia de caminos de disolución anódica preferencial.

Por otra parte, realizando ensayos a velocidad de tracción constante con velocidades bajas y manteniendo el potencial controlado ha detectado los rangos de potencial en los que el material resulta susceptible en diversos medios (32,38,59). En todos los casos, en ensayos potencioestáticos estacionarios o con bajas velocidades de barrido del potencial, los rangos corresponden a aquellos en los cuales se presenta una transición entre disolución "activa" y pasividad. Además corresponderían a los rangos de estabilidad termodinámica de Fe_2O_3 o Fe_3O_4 como películas pasivantes y de las especies solubles Fe^{+2} o Fe^{+3} en las soluciones ácidas y de FeO_2H^- en las soluciones alcalinas que se estarían formando en el vértice de la fisura de avance.

Con velocidades de barrido de potencial muy rápidas, en especímenes sin traccionar, pero especialmente deformando el material con velocidades de tracción de aproximadamente 10^{-1} minuto⁻¹ manteniendo el potencial controlado, halló (59) que dichos rangos de potencial daban lugar a densidades de corriente varios órdenes de magnitud superiores correspondientes a las densidades de co-

riente del metal sin óxido, o sea que representarían el comportamiento del mismo en el vértice de la fisura, tal como había sido propuesto por Hoar y Hines⁽²⁶⁾.

Hoar y Galvele⁽³⁰⁾ adoptando un modelo simple para el cálculo del área expuesta por efecto de la rotura mecánica de la película pasivante y empleando también la técnica del electrodo en deformación, pudieron predecir y corroborar luego por mediciones metalográficas, la velocidad de propagación de las fisuras en soluciones ácidas y alcalinas de nitratos.

Posteriormente Hoar y Jones⁽³¹⁾ efectuaron un análisis similar en solución de ONa 10N a ebullición. Además, en función de los potenciales anódicos, relacionaron las densidades de corriente halladas cuando el material se fractura con las densidades de corriente obtenidas antes de efectuar la tracción. Pudieron así, predecir el rango de potenciales en el cual se tiene susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones porque en el mismo la relación mencionada es muy alta. En cambio disminuye notablemente con los potenciales en los cuales se observa inmunidad.

1.4.3 Aceros inoxidables austeníticos

Han sido uno de los sistemas más estudiados debido a su gran importancia tecnológica. De allí la gran cantidad de modelos que se han propuesto para explicar su fisuración transgranular habitualmente detectada en presencia de iones cloruro a temperaturas superiores a los 80°C.

Muchos resultados experimentales obtenidos por diversos autores se han podido explicar sobre la base de un modelo de disolución anódica cuyas primeras ideas fueron dadas por Hoar y Hines⁽⁶⁰⁾ y que posteriormente ha tenido un desarrollo muy significativo. Según dichos autores, debido a la concentración de tensiones en el vértice de la fisura el metal está sometido permanentemente a deformación plástica. La deformación actuante crearía nuevos sitios de disolución, sitios activos, de manera que en el vértice de la fisura el metal se disolvería con velocidades 1000 a 10.000 veces superiores a las del resto de su superficie, incluídas las paredes laterales de la misma.

Del planteo de este modelo surgió la técnica del electrodo en deformación, a fin de simular macroscópicamente las condiciones prevalecientes en el vérti-

ce de la fisura. Hoar y West⁽²⁷⁾ con medidas intensiostáticas y posteriormente Hoar y Scully^(28,29) con el potencial controlado hallaron experimentalmente que los incrementos de corriente eran del orden esperado al traccionar el acero inoxidable en Cl_2Mg a ebullición. Por otra parte, metales puros como el Fe y el Níquel que no eran susceptibles a la corrosión bajo tensiones no presentaban aumentos de corriente al traccionarlos en el mismo medio^(27,28). Estos resultados fueron considerados como una demostración unívoca de la existencia de un proceso de disolución anódica afectado por la deformación impuesta.

Un hecho remarcado por West⁽⁶¹⁾ es que el acero inoxidable presenta picaduras profundas en ese medio en ausencia de tensiones mecánicas y que la tracción induce la formación de fisuras. El mismo autor propuso un modelo idealizado basado en una disolución preferencial de la aleación en los escalones de deslizamiento producidos por el arribo de dislocaciones a la superficie, como justificación del carácter transgranular del fenómeno.

El ataque preferencial en los escalones de deslizamiento fue observado por primera vez por Swann y Embury⁽⁶²⁾ mediante el estudio con microscopía electrónica de transmisión de placas delgadas de la aleación, deformadas plásticamente y expuestas al medio corrosivo. Con la misma técnica se demostró que las dislocaciones estáticas no presentaban un ataque preferencial. Además, estos autores establecieron una relación importante entre la subestructura de dislocaciones y el contenido de los aleantes. Hallaron dos tipos de subestructuras básicas: una con celdas cuyas paredes son redes de dislocaciones, mientras que en la otra se observa una disposición coplanar de dislocaciones. La primera se forma si el deslizamiento entrecruzado de dislocaciones es un proceso relativamente fácil, originándose en este caso en la superficie escalones de deslizamiento de muy pequeña altura. En el caso de aleaciones Fe-18Cr-xNi, con contenidos de Níquel inferiores al 20% se produce un descenso significativo en la energía de fallas de apilamiento que determina un progresivo impedimento para el entrecruzamiento de dislocaciones. Esto conduce a una disposición coplanar que da como resultado la aparición en la superficie, al traccionar la aleación, de escalones de deslizamiento mucho más altos. La altura de los escalones es tal que permite la rotura de la película pasivante, exponiendo localmente metal libre del óxido a la solución.

Estos estudios sugirieron el modelo que aparece representado en la Fig.6, debido a Smith y Staehle⁽⁶³⁾, donde se hace hincapié en un aspecto no tenido

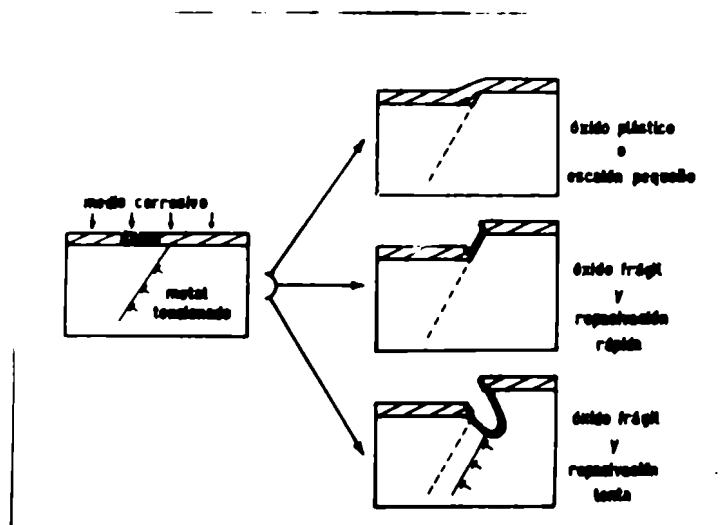


Fig. 6. Esquema del modelo propuesto por Smith y Staehle(63) para explicar la fisuración transgranular(63).

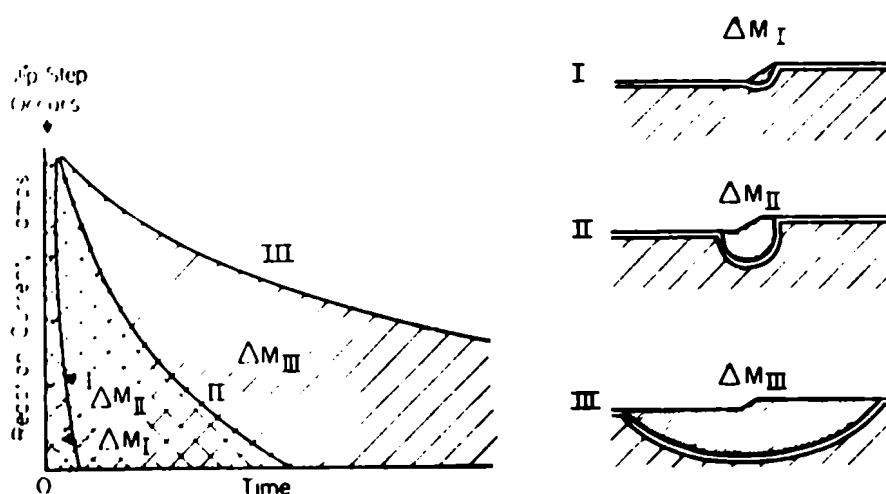


Fig. 7 . Esquema del modelo de disolución anódica en los escalones de desplazamiento y del transitorio de corriente asociado a la misma, considerando diferentes velocidades de repasivación, relacionadas con cantidades diferentes de material disuelto, ΔM (67,68).

en cuenta por Hoar y col. (27,28,29), a saber, la existencia de una película que puede ser rota por el arribo de dislocaciones a la superficie metálica en el vértice de la fisura y que es la condición previa para llegar a la fisuración.

La importancia de este modelo reside en los siguientes aspectos:

- i) Tiene en cuenta algunas propiedades físicometalúrgicas de la aleación, pues para que se rompa la película pasivante se requiere que los escalones de deslizamiento tengan suficiente altura. Esto exigiría una disposición coplanar de dislocaciones, que es función del contenido de ciertos aleantes, aunque algunas excepciones ponen en duda la importancia de este último aspecto⁽⁶⁷⁾.
- ii) Considera ciertas propiedades de la película pasivante. Sólo si es frágil puede producirse su rotura mecánica localizada cuando emerge un escalón de deslizamiento. Mientras que en el Aluminio no hay casi dudas acerca del carácter frágil de la película pasivante^(64,65,66), en los aceros inoxidables la película de óxido es aparentemente más plástica^(65,66). De todos modos su escaso espesor ($\sim 50 \text{ \AA}$) facilitaría la rotura y la plasticidad no sería un factor crítico⁽⁶⁷⁾.
- iii) Contempla las propiedades del medio corrosivo y el rango de potenciales; deben ser tales que puedan dar lugar a la formación de una película pasivante sobre el metal. Esto implica que dada su rotura localizada por efecto mecánico, se producirá una disolución instantánea del metal y simultáneamente comenzará la repasivación del mismo con cierta velocidad. Este aspecto aparece más aclarado en la Fig.7, donde se puede reconocer el significado de la velocidad de repasivación. Aparecen tres tipos de transitorios de corriente que se podrían producir a partir de la rotura de la película pasivante al emerger un escalón. La secuencia I, II y III, implica velocidades decrecientes de repasivación que conducen a cantidades mayores de material disuelto ΔM al estar en juego mayor cantidad de electricidad. La situación que conduciría a la fisuración sería la intermedia, ya que la geometría de la región disuelta correspondería a la morfología de las fisuras⁽⁶⁸⁾. En las otras situaciones se tendría o una repasivación rápida que impediría la propagación o el desarrollo de una disolución lateral con la morfología del picado⁽⁶⁷⁾.

Cabe aclarar que lo expuesto en iii) constituye uno de los aspectos controvertidos del modelo y está relacionado con el significado de la velocidad de repasivación y la posibilidad de medir alguna magnitud vinculada a la misma en función del medio, del potencial y de las características de la aleación.

Simultáneamente con estos avances en la elaboración de un modelo para explicar la corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidables en soluciones ácidas de cloruros para temperaturas superiores a los 80°C, se halló que aquella también se presentaba a temperatura ambiente en soluciones de ClH⁽⁶⁹⁾ y en mezclas de cloruros en presencia de SO₄H₂⁽⁷⁰⁾, determinándose los rangos de concentración relativas en los que se daba el fenómeno. En estos casos también el modo de propagación era transgranular y mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido⁽⁷¹⁾ se determinó que se producía a través de planos {111}.

Asimismo se observó en determinadas condiciones, extremadamente inocuas desde el punto de vista de la corrosión generalizada (H₂O a 200°C contaminada con 1-2 ppm de cloruros y 1-2 ppm de oxígeno) la aparición de corrosión bajo tensiones intergranular en aceros inoxidables sensitizados y no-sensitizados (25,67).

Estos hechos renovaron el interés por el empleo del electrodo en deformación como una herramienta adecuada para el estudio del fenómeno. Murata⁽⁷²⁾ revisó la teoría del mismo y planteó un modelo para correlacionar las mediciones de corriente a potencial controlado con el proceso microscópico comprendido en la aparición de una sucesión de procesos individuales de emergencia de escalones, rotura del óxido y la consecuente repasivación, asociados a un transitorio de corriente. Se alcanzaría una corriente estacionaria cuando el número de escalones emergentes en la unidad de tiempo sea igual al número de escalones repasivados en el mismo lapso.

Además de su empleo en el estudio del picado del Aluminio en diferentes medios^(40,73) y del acero inoxidable en mezclas de ClNa y SO₄H₂⁽⁷⁴⁾ Galvele y col.^(75,76) usaron el electrodo en deformación para determinar los rangos de potencial en los cuales el acero inoxidable era susceptible a la corrosión bajo tensiones en ClH y en soluciones de cloruros en presencia de SO₄H₂. Para ello, además de medir la velocidad de propagación de una fisura a través de una generalización de la relación hallada para los aceros de bajo contenido de carbono en nitratos⁽³⁰⁾, introdujeron la relación entre la densidad de corriente sobre la superficie libre de óxido y la densidad de corriente hallada sin

traccionar el material, es decir en presencia de una película. De ambas surgen curvas como la representada en la Fig.8 que definen rangos de potencial para los cuales se predice la aparición de corrosión bajo tensiones confirmadas de manera independiente por ensayos con especímenes sometidos a una deformación total constante^(75,76).

En el caso de los aceros inoxidable austeníticos expuestos en Cl_2Mg a ebullición, el rango de potenciales en que se presenta corrosión bajo tensiones aparentemente se inicia a partir del potencial de picado⁽⁴⁰⁾ como se evidencia en la Fig. 9 donde se representa la curva de tiempos de fractura⁽⁷⁷⁾ y la real curva anódica obtenida por medición de la pérdida de peso⁽⁶⁸⁾. Respecto a las soluciones de ClH en cambio se sostenía que el fenómeno se da en el rango de disolución "activa"⁽⁶⁹⁾, aunque actualmente se ha probado que dicho rango, corresponde a una zona de potenciales donde se produce la formación de una película en la superficie⁽⁷⁵⁾, situación que también se presentaría en las soluciones de cloruros en presencia de SO_4H_2 ⁽⁷⁶⁾.

En el caso del acero inoxidable expuesto a HONa al 60% en ebullición⁽⁶⁷⁾ se ha hallado que la morfología de las fisuras (intergranular o transgranular) así como el tiempo de fractura, depende del potencial de electrodo. Aparentemente la curva de polarización potencioestática obtenida en condiciones estacionarias surge que los rangos de potencial donde se manifiesta la susceptibilidad corresponderían a transiciones "activo"-pasivo y pasivo-transpasivo⁽⁶⁷⁾.

En resumen, para los aceros inoxidable austeníticos, si no se tienen caminos de disolución anódica preformados la tensión mecánica aplicada puede generarlos, activando la disolución en los escalones de deslizamiento emergentes. El pasaje de una situación donde prevalecen los caminos activos preexistentes a otra en la que prevalece la generación de los caminos activos por efecto de la deformación impuesta no se debe solamente a diferencias en las propiedades físicometalúrgicas de las aleaciones. Para una aleación dada esto puede estar asociado a cambios en las condiciones del medio, y en particular del potencial. Hay dos variables de importancia para caracterizar el fenómeno, la velocidad de propagación de las fisuras —que en el modelo derivado del electrodo en deformación se corresponde con la densidad de corriente obtenida en ensayos de tracción con alta velocidad de deformación— y por otra parte la relación entre dicha densidad de corriente y la densidad de corriente sobre la superficie pasivada, relación que caracteriza la morfología del ataque, estableciendo si la disolución corresponde a una fisura o se tiene un gran desarrollo lateral de la disolución.

En estas condiciones resulta relevante la caracterización de las superficies de fractura. Importa la distinción entre un real fenómeno de corrosión bajo tensiones y la rotura del material por efecto de una disolución anódica acentuada (picado por ejemplo) que reduzca la sección efectiva. En ese sentido se ha revelado la extraordinaria importancia del empleo del microscopio electrónico de barrido, que permite la observación de las superficies de fractura sin ningún tipo de preparación^(78,79).

1.4.4 Aceros de alta resistencia de tracción

Estos aceros, con bajo contenido de aleantes, presentan corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas de cloruros, particularmente en agua de mar. El problema que tienen es la incompatibilidad entre la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión bajo tensiones. Cuando son tratados térmicamente para obtener materiales con altos límites de fluencia (superiores a 140 kg/mm²) resultan extremadamente susceptibles a la corrosión bajo tensiones. El revenido a temperaturas superiores a los 600°C les confiere inmunidad, pero reduce sensiblemente el límite de fluencia^(80,45).

Algunos autores⁽⁸¹⁾ al interpretar curvas como las de la Fig.3 sugirieron que estos aceros y en particular el AISI 4340, al que nos referiremos especialmente, se fisuraban a través de dos procesos diferentes de acuerdo con el potencial a que estuvieran sometidos. A potenciales superiores al potencial de corrosión se fisurarían por disolución anódica, estimulada por la concentración de tensiones en el vértice de la fisura. A potenciales catódicos predominaría un proceso de fragilización por hidrógeno, lo que llevó a reactualizar un mecanismo de corrosión bajo tensiones propuesto por Evans⁽⁸²⁾.

Evans consideraba que el hidrógeno se forma en las fisuras por reducción del ión hidrógeno presente en el medio; la fracción que no se recombina para formar hidrógeno molecular puede adsorberse sobre las paredes de la fisura, difundiendo luego hacia el interior del metal. El hidrógeno, una vez absorbido, se acumularía en cavidades o microfisuras, preexistentes en el material, donde desarrollaría altas presiones que sumadas a la tensión aplicada determinarían la propagación de las fisuras. Actualmente se han propuesto modificaciones a este modelo que hacen hincapié en el papel del hidrógeno absorbido relacionándolo con el metal base de la aleación, la composición de la misma y su microestructura. Cuando se trata de aleaciones de Titanio se sugiere la forma

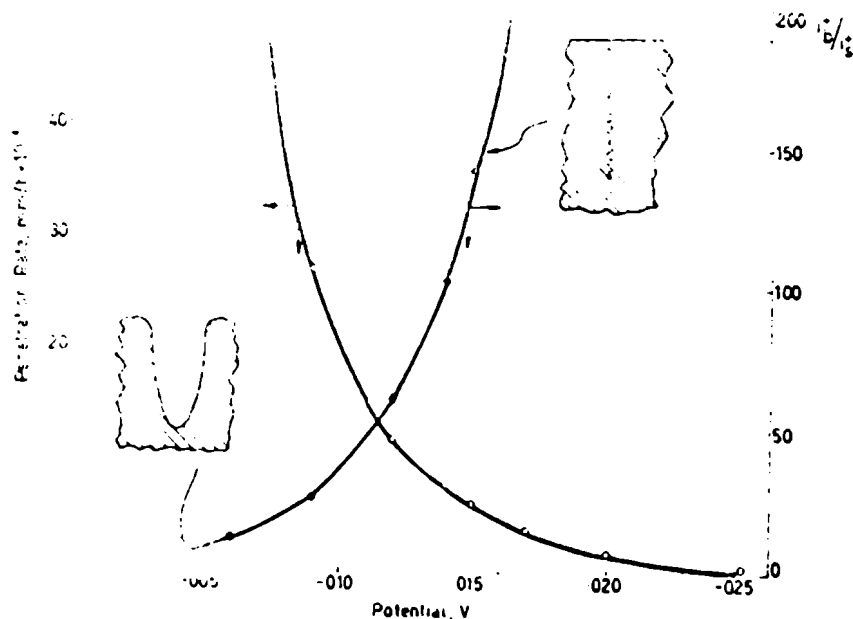


Fig. 8. Velocidad calculada de penetración de las fisuras y relación entre la densidad de corriente sobre el metal libre de una película y con la película (i_b^+/i_s^+) en función del potencial, con AISI 304 en solución de ClH 1N a 25°C. Se esquematiza la morfología probable del ataque (75).

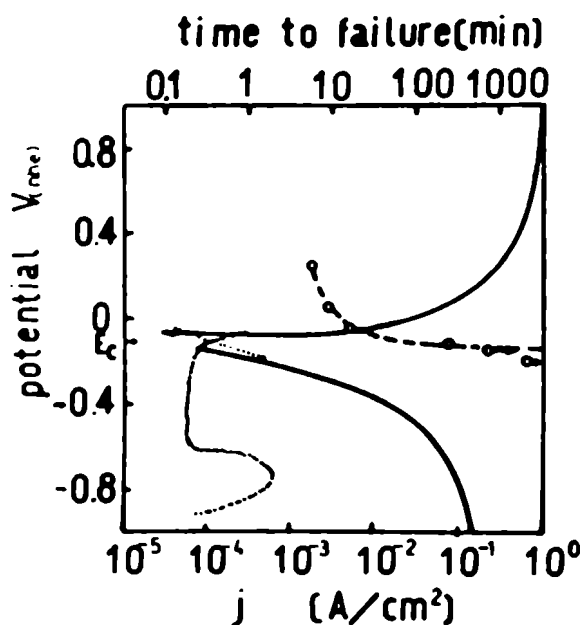


Fig. 9. Influencia del potencial sobre el tiempo de fractura (---), curvas de polarización anódica y catódica obtenidas con métodos potencioestáticos (—) y curva de disolución anódica obtenida con determinaciones analíticas (...) del AISI 302 en soluciones de Cl₂Mg al 35% a 125°C(40).

ción de hidruros frágiles⁽⁸³⁾, mientras que en los aceros martensíticos el hidrógeno solubilizado podría interactuar con las tensiones internas presentes en la aleación, en este caso debidas a la presencia de la fase martensítica, induciendo la fragilización⁽⁸⁴⁾, aunque otros autores⁽⁸⁵⁾ han continuado desarrollando el modelo original de Evans. Recientemente⁽⁸⁶⁾ han sido revisadas las ideas prevalecientes sobre el complejo problema de la interacción del Hidrógeno con los metales. En la Fig.10 se puede observar un diagrama de flujo en el cual se representan los procesos que podrían originar fragilización por Hidrógeno, de acuerdo al análisis efectuado en la mencionada revisión.

Galvele y Semino^(45,87) midieron los tiempos de fractura del AISI 4340 en solución de ClNa 0,5N en función del potencial, mediante ensayos bajo la acción de una carga constante. Fig.11. Confirmaron con diferentes tratamientos térmicos la existencia de dos rangos de potencial en los cuales el material se fracturaba. Correlacionaron dichos resultados con el comportamiento catódico y anódico mediante las curvas de polarización correspondientes. La zona de potenciales bajos corresponde a la reducción catódica del ión hidrógeno sobre la superficie metálica y por tanto la corrosión bajo tensiones se puede atribuir a un proceso de fragilización por hidrógeno. La interpretación de la zona de potenciales anódicos presentaba más dificultades. Observaron que la fractura sólo aparecía con potenciales superiores al potencial de picado. Mientras que el potencial de picado era independiente del tratamiento térmico e inclusive era igual al potencial de picado del Hierro puro en el mismo medio, el tiempo de fractura aumentaba con el aumento de la temperatura de revenido. Con temperaturas de revenido altas el material no es susceptible a la corrosión bajo tensiones, aunque se rompe mecánicamente porque el picado reduce la sección efectiva en tiempos de exposición prolongados.

Por otra parte las fractografías de las probetas rotas en ambos rangos de potencial, con las temperaturas de revenido inferiores, revelaron que la topografía de las superficies de fractura era similar, lo que indicaba que en ambos casos actuaba el mismo proceso de propagación. Se producía una fisuración intergranular a lo largo de los límites de grano austeníticos previos. Sin embargo, a dichos potenciales anódicos, si se considera la composición y en particular el pH en el seno de la solución la reducción del ión hidrógeno no sería termodinámicamente posible. Esta aparente contradicción se aclara si se tiene en cuenta, Fig.11, que la fisuración en dicho rango de potenciales sólo se produce por encima del potencial de picado. Como el electrolito en las pi-

caduras es apreciablemente más ácido que en el resto de la solución, en el interior de las mismas se crearían las condiciones termodinámicas que permiten la reducción del ión hidrógeno.

Brown y col.⁽⁴⁹⁾, como se señaló anteriormente, habían medido el pH en el vértice de una fisura en este tipo de acero, comprobando que se daban las condiciones para la reducción del ión hidrógeno independientemente del pH en el seno de la solución y de que el material estuviese al potencial de corrosión o polarizado anódica o catódicamente. Este mismo autor, Brown, ha efectuado⁽¹⁹⁾ una revisión sobre la corrosión bajo tensiones de estos aceros.

En resumen, las conclusiones actuales señalan que en ambos rangos de potencial la propagación de la fisura se debe a fragilización por hidrógeno. Con potenciales anódicos se requiere la presencia de aniones como el cloruro que rompan la pasividad por picado, modificando localmente la composición del electrolito en contacto con el metal, de modo que sea posible la reducción del ión hidrógeno. Con potenciales catódicos, una vez reducida la película pasivante se aceleraría la penetración del hidrógeno producido por reducción. Por último existe un rango intermedio de potenciales en el cual no se produce la fisuración y que coincide con la presencia de una película pasivante.

Esta aleación es un ejemplo de los sistemas ubicados en el extremo del espectro de Parkins que tienen propensión a la fractura frágil. En los mismos existe una influencia preponderante de la tensión y el papel de los factores electroquímicos es posibilitar la penetración en el metal de especies fragilizantes como el hidrógeno.

1.4.5 Corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas de cloruros

Dentro del mencionado espectro de comportamientos, sin embargo, puede establecerse una generalización para los casos mencionados en que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones está asociada a la presencia de iones cloruro. En dichos sistemas las condiciones de potencial que conducen a este fenómeno son las mismas que originan el picado.

Sobre la base de los resultados mencionados Galvele⁽⁴⁰⁾ plantea tres procesos mediante los cuales el picado puede conducir a la corrosión bajo tensiones:

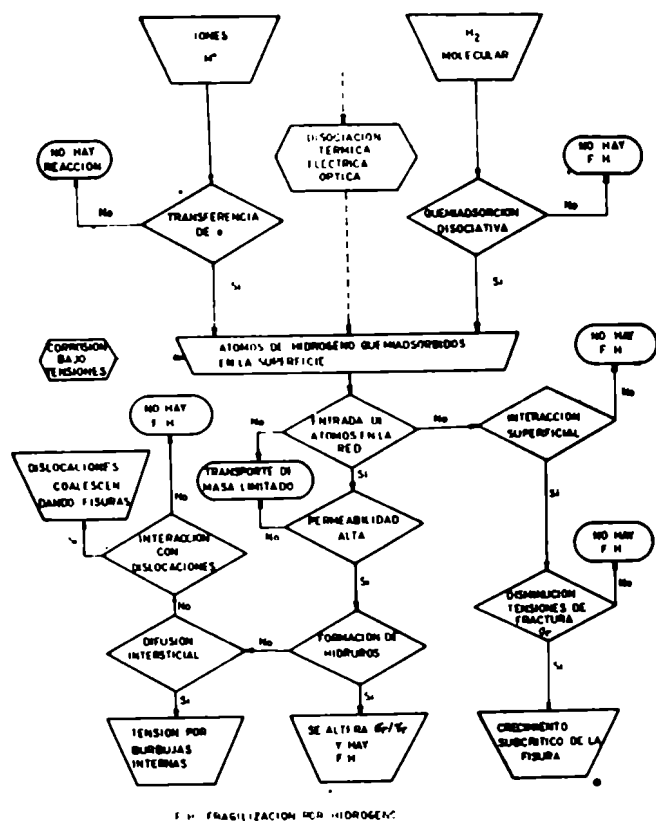


Fig.10. Diagrama del flujo que esquematiza los procesos que conducen a la fragilización por Hidrógeno(86).

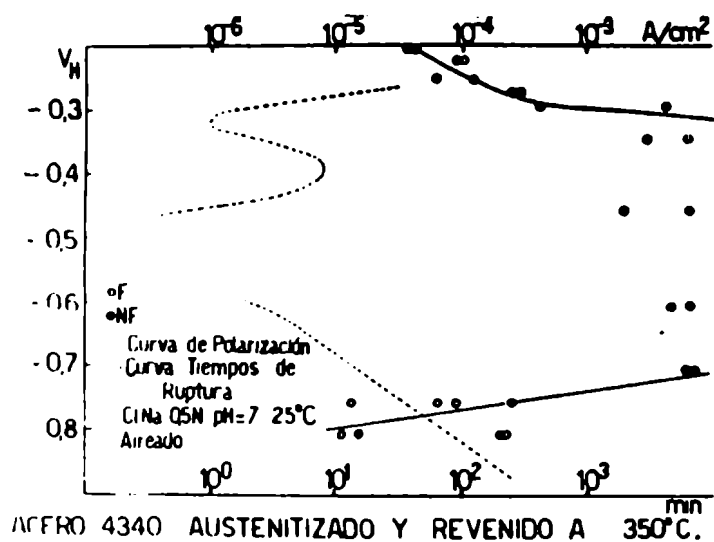


Fig.11. Influencia del potencial sobre el tiempo de fractura y curvas de polarización anódica y catódica del AISI 4340 en ClNa 0,5M(45,87).

- 1) Por disolución preferencial de una zona muy localizada (Al-4%Cu y otras aleaciones termotratables de Aluminio). La corrosión bajo tensiones, en este caso intergranular, aparece cuando se expone el material a un potencial superior al potencial de picado de dicha zona, pero inferior al potencial de picado del resto de la aleación.
- 2) Por nucleación del picado sobre los escalones de deslizamiento producidos al deformar el metal. Sería el caso de los aceros inoxidables austeníticos, cuando se los expone a potenciales algo superiores al de picado, pero sin llegar a valores demasiado altos de potencial, con los cuales el picado se generalizaría sobre toda la superficie del metal. Es la situación menos probada, aunque existen evidencias indirectas de ella obtenidas estudiando otros sistemas⁽⁷³⁾.
- 3) Por modificación local de la composición del electrolito en las picaduras. En estas condiciones se puede crear una zona localizada donde la concentración de iones hidrógeno sea suficientemente alta como para que sea posible, inclusive con potenciales anódicos la formación de hidrógeno atómico que conduzca a la fragilización del material. Es el caso de los aceros de alta resistencia.

1.4.6 El papel de las técnicas experimentales

Conviene hacer un breve comentario sobre las técnicas experimentales empleadas para estudiar la corrosión bajo tensiones. Indudablemente, se han utilizado gran parte del conjunto de técnicas electroquímicas y no electroquímicas empleadas generalmente en el campo de la corrosión⁽⁸⁸⁾.

Se debe, sin embargo, recalcar las posibilidades que ofrece el empleo del electrodo en deformación. Usándolo con bajas velocidades de tracción a potencial controlado se pueden detectar los rangos de potencial en los cuales se manifiesta la corrosión bajo tensiones. Con altas velocidades de deformación es posible predecir velocidades de propagación de fisuras y eventualmente caracterizar rangos de susceptibilidad sobre la base de relacionar las corrientes obtenidas con tracción con las obtenidas con el material sin traccionar.

Asimismo, la observación de superficies de fractura mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido se revela como indispensable para determinar si se está en presencia de un real fenómeno de corrosión bajo tensiones, así como para establecer el modo de propagación de las fisuras.

2. PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS Y METALURGICAS DEL CIRCONIO Y DE SUS ALEACIONES

2.1 Propiedades químicas generales

El Circonio, con el Titanio y el Hafnio, constituyen el Grupo IV A de la Tabla Periódica y por su configuración electrónica $(n-1)d^2 ns^2$, se los clasifica como metales de transición

Tienen una gran tendencia a formar compuestos con estados de oxidación +4. Solamente el Titanio presenta una gran variedad de compuestos estables con estados inferiores. A pesar de la gran diferencia entre los números atómicos del Circonio ($Z = 40$) y del Hafnio ($Z = 72$) sus radios atómicos ($\sim 1,6 \text{ \AA}$) y sus radios (M^{+4} , $\sim 0,8 \text{ \AA}$) son muy similares. Este hecho es el resultado de la contracción de tamaño que acompaña la ocupación de los orbitales 4f (contracción de los lantánidos) y explica las propiedades químicas semejantes de estos dos elementos⁽⁸⁹⁾.

La gran estabilidad de las uniones Zr-O y el elevado número de átomos de oxígeno que pueden coordinarse con el Circonio posibilita entender gran parte de la química de este metal. La existencia de orbitales d no ocupados le permite actuar con números de coordinación 5, 6, 7 y 8, lo que favorece la formación de polímeros o aductos. En general es el átomo central o los átomos centrales de muchos aniones o cationes complejos.

Recientemente se han publicado dos amplias revisiones^(90,91) que describen en detalle los aspectos ya mencionados, así como las propiedades de los compuestos que forma.

2.2 Comportamiento anódico en soluciones acuosas. Picado

El diagrama de Pourbaix del Circonio permite reconocer los rangos de estabilidad de las diferentes especies en función del pH y del potencial. Como se observa en la Fig.12 se consideran: Zr, Zr^{+4} , ZrO^{+2} , $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ y ZrO_3H^- . Se establecen así las condiciones termodinámicas de pH y de potencial para las cuales se espera corrosión, inmunidad o pasividad del Circonio, interpretando que esta última está asociada con la presencia de una película pasivante protectora del óxido hidratado⁽⁹²⁾.

Observando el mismo resulta evidente que pese a ser un metal con fuertes

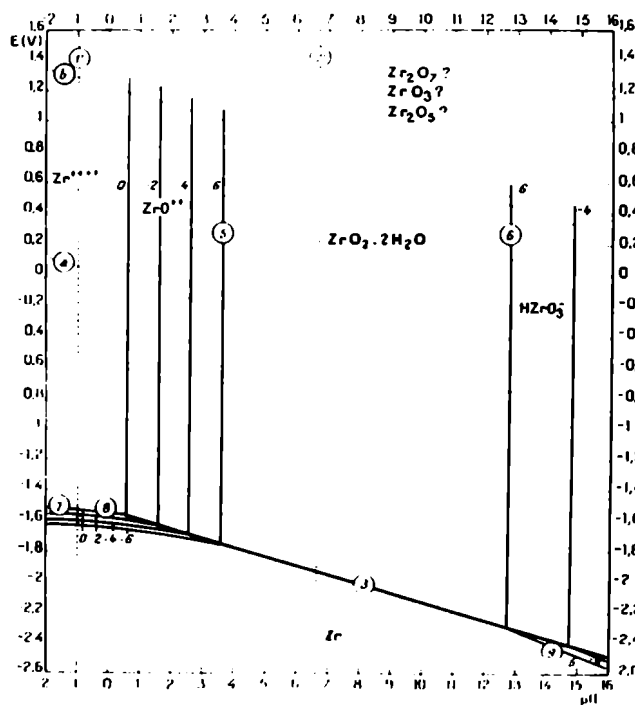


Fig.12. Diagrama de equilibrio potencial/pH del Circonio en soluciones acuosas (92).

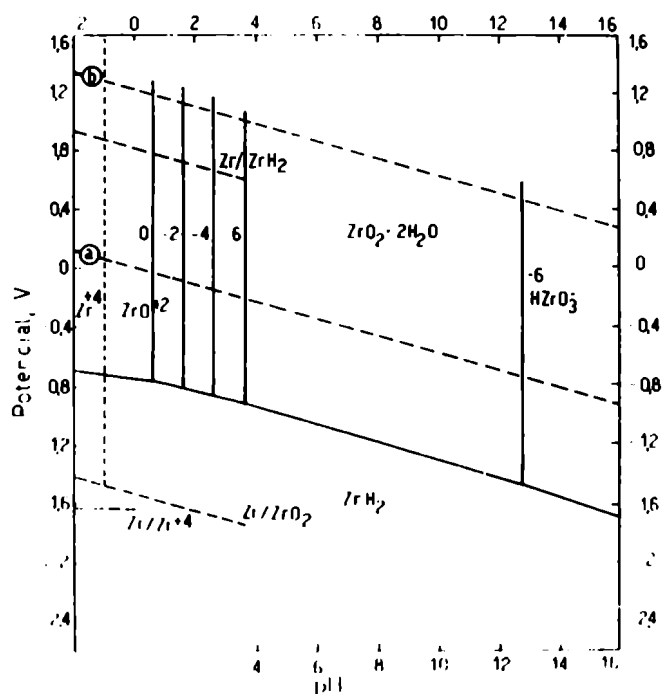
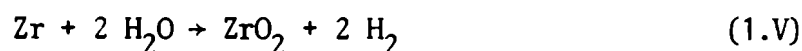


Fig.13. Diagrama de equilibrio potencial/pH del Circonio en soluciones acuosas, considerando la formación de un hidruro de Circonio, ZrH_2 y la existencia de algunos equilibrios metaestables.

propiedades reductoras -sólo superado por los metales alcalinos, alcalino-térreos, Berilio, Magnesio, Aluminio, Lantánidos y Actínidos- tiende a pasivarse muy fácilmente, poseyendo por lo tanto una gran resistencia a la corrosión generalizada en medios acuosos a temperatura ambiente. Es resistente hasta aproximadamente 60-70°C a la acción de soluciones ácidas y alcalinas, en particular de ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, nítrico, ácidos orgánicos, con concentraciones que pueden alcanzar el 80% dependiendo del ácido y resistente también a los hidróxidos alcalinos hasta el 40%⁽⁹³⁾. Es atacado por el agua regia y por el ácido fluorhídrico, en ambos casos con formación de complejos⁽⁹²⁾. Sufre corrosión intergranular en soluciones acuosas de ácido clorhídrico entre 100 y 250°C⁽⁹⁴⁾. A pesar que la resistencia a la corrosión en agua pura a temperatura ambiente es excelente, disminuye notoriamente a temperatura elevada, 300 a 500°C, con altas presiones, produciéndose simultáneamente la penetración de Hidrógeno en el metal de acuerdo con la ecuación



Recientemente se han efectuado revisiones^(95,96) del comportamiento en agua a temperatura elevada, tanto del Circonio como de sus principales aleaciones.

La forma general que presenta el diagrama potencial-pH es comparable a la del Aluminio, Cadmio, Zinc, Galio e Indio, pero al igual que el Hafnio el rango de pasividad se extiende sobre un número mayor de unidades de pH que el de los metales citados, aunque muestra dominios de corrosión en soluciones muy ácidas y muy alcalinas, lo que contradice las observaciones antes mencionadas. El rango de pasividad, como surge de los resultados de cinética electroquímica, se extiende también en esa zona por la presencia, ya señalada, de una película de óxido que se forma fácilmente en contacto con el aire.

En el diagrama se señala que en medios muy ácidos se disuelve como Zr^{+4} ó ZrO^{+2} (ión zirconilo). Sin embargo se ha comprobado que las sales de Circonio presentan en soluciones acuosas complicados fenómenos de hidrólisis, polimerización, formación de complejos y de dispersiones coloidales, procesos que se acentúan a medida que aumenta el pH. Así la existencia del Zr^{+4} ha sido planteada a través de evidencias indirectas en soluciones concentradas de ácido perclórico⁽⁹⁷⁾, pero por dilución de estas soluciones e incremento del pH se forma un conjunto de complejos polinucleares, cada uno de éstos hidrolizado en

un grado diferente^(98,99,100). Recientemente se ha efectuado una revisión sobre las especies prevaletentes en soluciones acuosas⁽¹⁰¹⁾ y en particular en medios clorhídricos⁽¹⁰²⁾. Se sostiene la inexistencia de la especie ZrO^{+2} , señalándose que por difracción de rayos X la especie identificable más simple es un tetrámero $(\text{ZrO})_4$, donde cada átomo de Circonio está además coordinado con tres moléculas de H_2O . En el trazado del diagrama de Pourbaix se reconoce esta limitación⁽⁹²⁾ al señalarse que con el ZrO^{+2} se pretende representar arbitrariamente la existencia de las diferentes especies producidas por hidrólisis y polimerización.

Se debe destacar que el diagrama de equilibrio sólo es válido en ausencia de complejantes o especies que puedan formar compuestos insolubles. Esta observación tiene mucha importancia en el caso del Circonio, pues en el estado de oxidación +4 -por otra parte único estado de oxidación identificado en soluciones acuosas- origina numerosos complejos: muy poco estables con carbonatos, no muy estables con ácido clorhídrico, relativamente estables en ácido sulfúrico y esencialmente estables en fluorhídrico^(92,100). Los polialcoholes también complejan al Circonio; asimismo existen muchas sales insolubles: fosfato ácido de Circonio, iodatos, arseniatos, etc.^(92,103). Además los circonatos alcalinos, cuyo ión simplificado aparece en el diagrama como ZrO_3H^- , pueden precipitar, contribuyendo a formar la película pasivante⁽⁹²⁾.

Una limitación importante del diagrama potencial-pH es que no contempla la formación de hidruros de Circonio como fases estables. Para el Titanio, Pourbaix⁽¹⁰⁴⁾ efectuó una modificación teniéndolo en cuenta, que fue posteriormente corregida con datos termodinámicos recientes⁽¹⁰⁵⁾.

En el Circonio el problema es más complicado por el hecho de que los hidruros no son estequiométricos y por tanto los datos de energías libres de formación son escasos y poco confiables. Como se desarrolla en el Apéndice I se supuso un hidruro estequiométrico, ZrH_2 , al cual se le asignó sobre la base de los datos disponibles un $\Delta G^\circ = -37,8 \text{ kcal/mol}$. De esta manera se obtiene una modificación del diagrama que se puede observar en la Fig.13.

Al formarse el hidruro de Circonio a un potencial más positivo que el establecido anteriormente para la formación del óxido o de las especies iónicas solubles a partir del metal, se deduce que éste no puede existir en equilibrio con H_2O para ningún valor de potencial o de pH. Siempre se producirá una capa de hidruro en una superficie recién formada del metal que le puede conferir características pasivas, ampliándose por lo tanto el rango de potenciales a pH

ácidos o alcalinos en los cuales el metal es resistente a la corrosión y que no estaban contemplados en el diagrama anterior. El potencial en el cual se prevee que no se producirá corrosión aumenta prácticamente en 1 V con respecto al que predecía el diagrama original. El diagrama modificado permite observar que en soluciones muy ácidas y con potenciales de aproximadamente -1 V, sobre una superficie nueva de Circonio eventualmente podrían coexistir como especies metaestables el $\text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, el Zr^{+4} y el ZrH_2 .

Numerosos autores, cuyos resultados han sido resumidos por Misch⁽¹⁰⁶⁾ y posteriormente por Young⁽¹⁰⁷⁾, han estudiado el comportamiento anódico en soluciones acuosas de ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico, cítrico, ácidos orgánicos y en otros electrolitos tales como borato de amonio, carbonato de potasio, etc., empleando diversas concentraciones. En general observaron que la película pasivante aumenta su espesor (entre 100 y 2000 Å) en forma lineal con potenciales anódicos sucesivamente crecientes, sin notar un desprendimiento importante de Oxígeno. Se pueden alcanzar en dichas condiciones el potencial de ruptura dieléctrica, que en tartrato de amonio al 3% es de aproximadamente 300 V.⁽¹⁰⁸⁾ Mientras que en ácido fosfórico la película parece ser de ZrO_2 monoclinico, igual que la variedad hallada en la naturaleza (baddeleyita), en nítrico se presenta la modificación cúbica y en los otros electrolitos es amorfa, pero con algunos cristales cúbicos⁽¹⁰⁹⁾. El mismo comportamiento antes mencionado se presenta en soluciones acuosas de hidróxido de potasio, trabajando con concentraciones que llegan hasta 10N⁽¹¹⁰⁾.

Los resultados de algunos trabajos^(107,109) revelan que la eficiencia de formación de la película no alcanza el 100%. Además de la corriente iónica asociada al crecimiento de la película, producida con voltajes altos por el movimiento de los iones oxígeno⁽¹¹¹⁾, existe una contribución electrónica, responsable del simultáneo desprendimiento de oxígeno gaseoso⁽¹¹²⁾.

Charlesby⁽¹⁰⁹⁾ ha planteado que bajo la acción de un campo eléctrico elevado, aproximadamente $5,0 \times 10^6$ V/cm a 20°C el mecanismo de conducción iónica es el propuesto por Mott y Cabrera^(112,113), aunque autores como Young^(107,114) no concuerdan con esta conclusión.

Estudios efectuados a potenciales mucho más bajos o sea con películas más delgadas (menores que 100 Å)^(115,116), permiten interpretar el crecimiento del óxido según el mismo modelo. A potenciales superiores el desprendimiento de oxígeno reduce significativamente la eficiencia de formación de la película y

con potenciales aún más elevados nuevamente el proceso de crecimiento de la película de óxido pasa a ser el dominante, como se mencionó precedentemente. Aún no existe una idea clara de cuáles son los caminos de conducción electrónica a través de la película de óxido⁽¹¹²⁾.

Si bien el rango de pasividad se extiende hacia pH más altos y más bajos con respecto a los que predice el diagrama de Pourbaix, el comportamiento en función del potencial que anteriormente se analizó respecto a un conjunto importante de electrolitos, es muy diferente en presencia de determinados aniones. Es el caso de los haluros, con los cuales se observan dos situaciones:

- a) Con fluoruro la película pasivante no se forma para ningún valor de potencial, al menos en medio ácido⁽¹¹⁷⁾. Esto explica su empleo como reactivo de pulido químico. La cinética de disolución se ha estudiado mediante la técnica del electrodo rotatorio en presencia de ácido nítrico y de ácido sulfúrico^(118,119). La etapa que controla es la velocidad de transporte difusional de las moléculas de FH hacia la superficie del electrodo y la disolución aparentemente se produce a través de la formación y disolución de una película⁽¹¹⁸⁾.
- b) Con los restantes haluros se produce el ataque localizado de la película pasivante a cierto potencial crítico, presentándose el fenómeno de picado^(120,121,122). También se comprobó que el ión perclorato produce el picado^(6,123).

En la Tabla I, que encabeza la página siguiente, se resumen los datos de potenciales de picado, con una breve aclaración sobre las condiciones experimentales empleadas.

En el caso del picado en soluciones acuosas de cloruros los datos anteriores se pueden resumir en una ecuación:

$$E_p = E_p^\circ - 0,059 \log (Cl^-) \quad (1.VI)$$

en la cual $E_p^\circ = 0,38 V_{enh}$, que corresponde a $(Cl^-) = 1 \text{ mol/l}$, es independiente del pH entre 0 y 7.

Los datos de la Ref.120 presentan una ligera desviación. Por otra parte a pH alcalinos se observa que aumenta el potencial de picado⁽¹²⁴⁾. Podría existir un efecto inhibitor de los iones OH^- , aunque también puede tratarse de

TABLA I

Ión	Concen- tración	pH	$E_p(V_{enh})$	Método	Referencia
Cl^-	1 N	0 a 3	0,38	Intensiostático	6,122
	1 N	7	0,39	"	121
	1 N	10	0,50	Potenciocinético (100 mV/minuto)	124
	0,7 N	7	0,39	Intensiostático	120
	0,5 N	7	0,40	"	120
	0,2 N	7	0,42	"	120
	0,1 N	0 y 3	0,46	"	6,122
	0,1 N	7	0,46	"	121
	0,01 N	0 y 3	0,52	"	6,122
	0,01 N	7	0,52	"	121
	0,001 N	0 y 3	0,58	"	6,122
	1 N	7	0,66	"	6,122
	1 N	10	0,64	Potenciocinético (100 mV/minuto)	124
I^-	1 N	7	0,94	Intensiostático	6,122
	1 N	10	1,04	Potenciocinético (100 mV/minuto)	124
ClO_4^-	3 N	1,9	1,34	Potenciocinético (200 mV/minuto)	123
	1 N	0 y 1,9	1,34		123
	0,01 N	1,9	1,46		123

un problema experimental, ya que se conoce que los métodos potenciocinéticos con velocidades de barrido relativamente altas originan valores elevados del potencial de picado, inclusive no reproducibles⁽¹²⁵⁾.

En la familia de los halogenuros la secuencia de potenciales de picado aumenta en el mismo sentido que en el Aluminio^(8,10). Si se compara esos potenciales con los de los restantes elementos del subgrupo IV A, se observa que el Hafnio en $ClNa$ 0,5N tiene un potencial de picado ligeramente superior, 0,49 V (120) mientras que el Titanio presenta un comportamiento completamente diferente. En ClK 1N el potencial de picado se acerca a los 10 V^(126,127), en tanto que en los dos haluros restantes la secuencia es la misma, pero con valores

significativamente superiores a los que presenta el Circonio; en BrK 1N es 1,16 V y en IK 1N es 2,7 V⁽¹²⁶⁾. Un hecho importante es que el potencial de picado del Titanio en cualquiera de los tres haluros depende notablemente de la temperatura⁽¹²⁷⁾.

Se ha observado que el agregado de ciertos aniones produce un aumento importante del potencial de picado, llegando a inhibirlo totalmente⁽¹²¹⁾. Así, con NO_3^- , cuando la relación de concentraciones con respecto al Cl^- alcanza a 5, el potencial asciende hasta 1,8 V, comienza a desprenderse oxígeno y el picado se reduce significativamente. Con SO_4^{2-} y CrO_4^{2-} y PO_4^{3-} se produce un aumento importante para una relación de concentraciones comprendida entre 40 y 50, siempre y cuando la solución de Cl^- sea suficientemente diluída, 0,004 N. El ClO_4^- , ClO_3^- y NO_2^- tienen un efecto menos marcado y el potencial nunca alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno, por lo cual el picado se inhibe sólo parcialmente. Se determinó⁽¹²¹⁾ los potenciales de picado de diversas aleaciones de Circonio, que contenían Hierro o Estaño, en soluciones 1, 0,1 y 0,01 N de cloruro de potasio. Contenidos de Hierro entre 0,06 y 1% prácticamente no modificaban el potencial de picado del Circonio, mientras que el agregado de Estaño tendía a disminuirlo significativamente, alcanzándose un potencial 130 mV inferior con una aleación Zr-3,2%Sn.

2.3 Reacciones catódicas

La cinética de reducción del oxígeno y del ión hidrógeno ha sido estudiada tanto en medios ácidos como neutros.

En soluciones acuosas neutras de cloruro de sodio, saturadas con aire⁽¹²⁰⁾, se barrió el rango de densidades de corriente que va de $3,5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ a $3,5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Se observó la reducción del oxígeno a iones hidroxilo con densidades de corriente inferiores a la corriente límite, que en las condiciones de trabajo empleadas (ClNa 0,05 N y agitación débil) era de $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, y también el desprendimiento de Hidrógeno gaseoso por encima de dicho valor. Con bajas densidades de corriente se cumplía la ecuación de Tafel, aunque a 10^{-6} A/cm^2 apareció una onda que los autores asociaron a la reducción de una película superficial. En el rango de desprendimiento de Hidrógeno también se cumple la ecuación de Tafel con una pendiente de 120 mV. Mediante electrólisis prolongadas en esta zona se observó la presencia de una película oscura que se atribuyó a la formación de un hidruro de Circonio sobre la superficie del electrodo.

En soluciones ácidas de Sulfato de sodio 0,1 N (pH = 4) saturadas con Oxígeno, Meyer⁽¹²⁸⁾ halló entre 10^{-7} y 10^{-6} A/cm² una recta de Tafel con pendiente de 200 mV. Mediante mediciones donde varió el contenido de Oxígeno de la solución y el pH determinó órdenes de reacción fraccionarios. Planteó un modelo, más desarrollado en un trabajo ulterior⁽¹²⁹⁾, donde la reacción aparece controlada por la transferencia de carga a través de una doble barrera: la película pasiva de ZrO₂ y la doble capa, suponiendo que la caída de potencial en la primera se podía interpretar sobre la base del modelo de Mott y Cabrera.

Con las mismas soluciones pero saturadas con Hidrógeno⁽¹²⁸⁾ obtuvo rectas de Tafel con una pendiente de 120 mV entre 10^{-6} y 10^{-3} A/cm². Variando el pH en soluciones ácidas comprobó la existencia de una variación del potencial a corriente constante de 60 mV por unidad de pH, mientras que en soluciones alcalinas resultaba independiente del mismo.

Experiencias posteriores efectuadas en ácido sulfúrico 2N saturado con Hidrógeno⁽¹³⁰⁾ revelaron grandes diferencias entre curvas de polarización directas e inversas cuando, barriendo con diferentes valores de densidad de corriente, se mantenían los mismos durante tiempos prolongados. Con barridos rápidos este efecto no se evidenciaba, se hallaba el comportamiento de Tafel, pero con un cambio de pendiente con potenciales próximas al potencial de carga cero del metal en ese medio. Con densidades de corriente menores que 2×10^{-3} A/cm² la pendiente es de 120 mV; aumenta luego a 240 mV. El fenómeno de histéresis antes comentado fue asociado a la adsorción del hidrógeno sobre el electrodo, y a un cambio de fase de α - a β - Circonio con la sobrecarga de Hidrógeno, producida por la polarización prolongada a densidades de corriente altas. Dicho cambio de fase modificaría la adsorción superficial del Hidrógeno al disminuir la densidad de corriente con respecto a la hallada al ir aumentándola.

2.4 Metalurgia física del Circonio y de sus aleaciones

Se han publicado^(131,132) dos revisiones sobre la metalurgia física del Circonio y de sus aleaciones desde la aparición del clásico texto de Lutzman y Kerze⁽¹³³⁾.

Revisaremos brevemente las propiedades físico-metalúrgicas más relevantes para la interpretación de la corrosión bajo tensiones, considerando, además del metal, sus principales aleaciones comerciales: Zircaloy-2, Zircaloy-4 y

Zr-2,5Nb, cuya composición aparece en la Tabla siguiente:

TABLA II

Aleante	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-2,5Nb
Estaño	1,20-1,70%	1,20-1,70%	-
Hierro	0,07-0,20%	0,18-0,24%	-
Cromo	0,05-0,15%	0,07-0,13%	-
Níquel	0,03-0,08%	-	-
Niobio	-	-	2,4-2,8%
Oxígeno	1400 ppm máx.	1400 ppm máx.	900-1300 ppm

La estructura cristalina estable del Circonio, fase α , es hexagonal compacta y se transforma en la fase β , cúbica centrada en el cuerpo a 862°C. En las aleaciones los elementos importantes son el Estaño, el Oxígeno y el Niobio. Los dos primeros estabilizan la fase α , mientras que el Niobio estabiliza la fase β . El agregado de Oxígeno en las aleaciones tiene por objeto aumentar la solubilidad del hidrógeno en la fase α por las razones que se verán posteriormente.

Las aleaciones mencionadas tienen microestructuras complejas, especialmente cuando el aleante es el Niobio. Recocidas por debajo de la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \beta$, presentan granos equiaxiales de fase α . En cambio recocidas en fase β y enfriadas lentamente desarrollan una estructura de Widmannstätten. Si algunas aleaciones son enfriadas rápidamente adquieren estructura martensítica, como sucede con Zr-2,5Nb, lo que les confiere gran resistencia mecánica.

A pesar que la estructura del Zircaloy recocido en fase α parece muy simple, la información sobre su microestructura es contradictoria.

Desde hace tiempo se postula la existencia de intermetálicos precipitados (134), pero su identificación no resultó fácil. Algunos autores (135) hallaron en Zircaloy-2 zonas enriquecidas con Estaño situadas con cierta periodicidad, en tanto que otro (136) señala que el mismo se halla disuelto en la matriz metálica. De acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases de la aleación binaria (133) se podría estar en presencia de la precipitación de un intermetálico

(Zr₄Sn). Sin embargo, en trabajos recientes este intermetálico sólo pudo ser detectado en una aleación binaria Zr-5,0Sn y no en el Zircaloy-4.⁽¹³⁷⁾ Se ha mencionado⁽¹³⁶⁾ la existencia de dos tipos de intermetálicos en el Zircaloy-2:

Zr₂Fe_xCr_y y Zr₂Fe_xNi_y, cuya estequiometría se aproxima a Zr₂Me. En el Zircaloy-4 las únicas partículas precipitadas como segunda fase fueron identificadas como Zr_xFe₅Cr₂, aunque se señala que presentan la estructura cristalina y los parámetros de red del ZrCr₂⁽¹³⁷⁾. En este caso se observó que el tamaño era prácticamente constante y que la densidad era del orden de 10⁹ partículas/cm³, pero sin especificar si esta distribución es homogénea o está más concentrada en límites de grano u otros defectos.

A temperatura ambiente el Circonio, fase α , se deforma por deslizamiento en planos $|10\bar{1}0|$ en la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y sufre maclado bajo la acción de una tensión en la dirección $\langle 0001 \rangle$ a través de los planos $|10\bar{1}2|$ y $|11\bar{2}1|$. Con direcciones intermedias la deformación será por deslizamiento o maclado, según el factor de orientación y las restricciones que le oponen los restantes granos. De lo anterior se desprende que sus propiedades mecánicas son anisotrópicas como es una característica de los metales h.c. Laminado con forma de flejes se desarrolla una textura; si de éstos se cortan especímenes longitudinales y transversales sus propiedades mecánicas resultan similares. En cambio, en los especímenes cortados según la dirección transversal corta los granos quedan orientados de manera diferente con respecto al eje de tensión de modo que la deformación prevaleciente es por maclado. En este último caso el límite de fluencia y la resistencia a la tracción son superiores.

El trabajado en frío, al producir una subestructura de dislocaciones, aumenta también el límite de fluencia y la resistencia a la tracción. Tanto el Circonio como el Zircaloy-4 recrystalizan fácilmente a partir de dicha condición cuando son recocidos en el rango de temperatura de 600-800°C, recuperando sus propiedades mecánicas en tiempos muy cortos (aproximadamente 1 hora). En cambio en las aleaciones con Niobio el efecto es más complejo. El tratamiento térmico no influye mucho sobre las propiedades mecánicas del Zircaloy, al contrario de lo que sucede con Zr-2,5Nb.

La disminución del tamaño de grano aumenta la resistencia a la tracción de las aleaciones de Circonio y la tensión de fluencia cumple la ecuación de Petch:

$$\sigma_f = \sigma_f^0 + K d^{-1/2} \quad (1.VII)$$

en la cual σ_f es la tensión de fluencia, σ_f^0 es la tensión de fluencia del mono cristal, K es una constante y d es el tamaño de grano.

Los intersticiales Oxígeno, Nitrógeno e Hidrógeno aumentan los parámetros de la red cristalina del Circonio, aunque el último, como cabe esperar, en una proporción mucho menor. El problema grave que presenta el Hidrógeno es su elevada solubilidad a temperaturas superiores a 550°C (se absorbe alrededor del 50% de Hidrógeno en peso) y su brusco descenso con la disminución de temperatura, que a 20°C es del orden de ppm. El Hidrógeno en exceso precipita como hidruros de composición variable aunque la fase habitualmente hallada a temperatura ambiente tiene una estructura cúbica centrada en las caras y una composición que corresponde aproximadamente a $ZrH_{1.5}$.

La precipitación de estos hidruros afecta sensiblemente las propiedades mecánicas de las aleaciones de Circonio, particularmente la resistencia a la tracción y la ductilidad, y en especial esta última, debido a que son extremadamente frágiles. En general precipitan como plaquetas, que a su vez tienen una subestructura. El tema ha sido objeto de muchísimo estudio y entre las revisiones efectuadas se destaca la de Ellis⁽¹³⁸⁾. La precipitación de dichas plaquetas puede ser intragranular, formándose en determinados planos de hábito. En Circonio puro el plano de hábito es $|10\bar{1}0|$ y en Zircaloy-2 y Zircaloy-4 es $|10\bar{1}7|$. Pero particularmente con enfriamientos lentos el sitio preferido de nucleación son los límites de grano, que con concentraciones de Hidrógeno del orden de las 200 ppm, dan lugar a una gruesa precipitación en los mismos. El carácter preferencial y fuertemente orientado de la precipitación la hace extremadamente peligrosa, sobre todo cuando el plano de las plaquetas es perpendicular al eje de tensión, lo cual se traduce en una severa reducción de la ductilidad. Esta situación se agrava por el hecho que la tensión tiende a reorientar los hidruros en dicho plano cuando poseen otra orientación.

2.5 Corrosión bajo tensiones de aleaciones de Circonio

Conviene discutir los estudios efectuados, los medios corrosivos empleados y el comportamiento que se observa en las aleaciones de Circonio comparando brevemente dichos aspectos con lo observado en el caso del Titanio.

La corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Titanio ha sido muy estudiada durante los últimos doce años. Se presenta en medios variados que com-

prenden, aparte de otros muy específicos, soluciones acuosas de haluros, soluciones metanólicas, en particular también de haluros, solventes halogenados y sales fundidas. Existen revisiones recientes del extenso trabajo efectuado (2,22,139). El fenómeno se ha tratado de explicar mediante diversos modelos pero existen esencialmente dos propuestas cuando se trata de medios acuosos y alcohólicos: una considera un proceso de disolución electroquímica en el vértice de la fisura, acompañada de la casi instantánea repasivación de sus paredes y estimulado por las tensiones mecánicas aplicadas^(140,141,142) y la otra, cierta forma de fragilización por Hidrógeno, asociada a la precipitación de hidruros^(83,143,144).

Por el contrario, hasta 1971 existían escasas publicaciones sobre la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Circonio. Este hecho, sin duda, reflejaba el uso restringido de estas aleaciones, empleadas solamente como vainas de los elementos combustibles y de ciertos componentes estructurales de los reactores nucleares.

Se había detectado corrosión bajo tensiones del Circonio 99,5% (Zr Kroll) en soluciones acuosas de cloruro férrico, relativamente concentradas (> 10%) a temperatura ambiente, mediante ensayos bajo la acción de una carga constante (43). Posteriormente⁽¹⁴⁵⁾, empleando métodos similares y en el mismo medio, se observó en Circonio de mayor pureza (Circonio Van Arkel) y en Zircaloy-4. Las diferencias en los tiempos de fractura hallados con distintas muestras de Zircaloy-4 se atribuyeron a diferentes contenidos de Hidrógeno en la aleación, estimándose que el incremento de éste aumentaba la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. En ambas publicaciones^(43,145), se afirmaba que el modo de propagación de las fisuras era intergranular, aunque las micrografías obtenidas por técnicas metalográficas convencionales no los evidencian de manera concluyente.

Dicha propagación intergranular difería de la bien conocida fisuración transgranular observada en las aleaciones de Titanio expuestas a soluciones acuosas neutras de cloruros^(2, 22). Sin embargo, cabe aclarar que a diferencia de lo que sucede en el Circonio, para que el fenómeno se presente en las aleaciones de Titanio se requiere el empleo de especímenes prefisurados⁽¹³⁹⁾, aunque también se ha observado al traccionar especímenes sin entalladura con una velocidad de deformación apropiada^(83,143).

Con posterioridad también se detectó corrosión bajo tensiones en otros medios: soluciones metanólicas de ácido clorhídrico, sulfúrico y fórmico, así co

mo en soluciones de ácido clorhídrico en etanol⁽¹⁴⁶⁾ y en Iodo gaseoso a 300-400°C⁽¹⁴⁷⁾. En este último caso el fenómeno no se pudo observar cuando se ejercía una tensión uniaxial. Se requiere una configuración compleja de tensiones (biaxial o triaxial) y además, como se estableció posteriormente⁽¹⁴⁸⁾ la presencia de Hierro u Oxígeno que actuarían como catalizadores.

Como el Iodo es un producto de fisión en los combustibles irradiados de los reactores nucleares, el mencionado problema concitó gran interés^(148,149),

Asociado a ello se generalizó el estudio a otros medios en los cuales se podría presentar corrosión bajo tensiones^(150,151,160), considerando además el empleo progresivo del Circonio y de sus aleaciones en la industria química y en otras aplicaciones debido a su gran resistencia a la corrosión generalizada.

Se encontró que el Zircaloy-4 experimentaba corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas neutras de cloruro de sodio cuando, sometido a la acción de una carga constante, se lo polarizaba potencioestáticamente a potenciales superiores al potencial de picado⁽¹⁵²⁾.

Este resultado coincide con el hallado empleando probetas sometidas a una deformación total constante mediante la aplicación de corrientes anódicas en solución de ClNa 0,85 N⁽¹⁵³⁾. También se efectuaron ensayos a potencial controlado, pero aplicando potenciales superiores en 100 mV al potencial de picado. A diferencia de las observaciones realizadas en soluciones relativamente concentradas y ácidas de Cl₃Fe se verificó que el modo de propagación de las fisuras era transgranular, aparentemente iniciadas en picaduras intragranulares. También se observó corrosión bajo tensiones en BrNa y en INa, determinando los potenciales de picado correspondientes. En soluciones 0,85 N, el potencial de picado en Bromuro resultó 0,57 V y en Ioduro, 0,97 V. En líneas generales se plantea que el proceso se inicia por disolución anódica estimulada por la tensión, que determina la penetración en el material de dichas picaduras, debilitando al mismo de manera tal que la tensión aplicada propaga la fisuración transgranular a través de un desgarramiento dúctil.

Recientemente también se observó el fenómeno en soluciones acuosas de ClNa pero a 300°C, produciéndose propagación intergranular al aplicar una polarización anódica⁽¹⁵⁴⁾.

Cox y col.^(151,155) mediante observaciones fractográficas, empleando el microscopio electrónico de barrido, habían estudiado la corrosión bajo tensio-

nes de las aleaciones de Circonio en diferentes medios corrosivos, por lo general aquellos que también producen el fenómeno en las aleaciones de Titanio.

El mismo autor, recientemente ha realizado⁽⁴²⁾ una documentada revisión de todos los casos conocidos en diferentes medios, que se resume a continuación sin considerar las soluciones acuosas de Cloruros.

a) Líquidos orgánicos:

- i) Solventes orgánicos comerciales (Metanol, Tetracloruro de Carbono, Cloroformo, Freon11). Se detecta corrosión bajo tensiones intergranular en especímenes sin entalladura y propagación transgranular en probetas prefisuradas.
- ii) Soluciones alcohólicas (ClH , I_2 , Br_2 , ClNa , SO_4H_2 , HCOOH en Metanol y ClH en Etanol). En probetas sin entalladura es intergranular, y a un grado de avance dado de la fisura se transforma en transgranular; en tanto que con probetas entalladas es transgranular.
- iii) Soluciones de I_2 en diversos solventes. Se deben clasificar en dos grupos: a) Alcoholes (Metanol Etanol, Propanol, Heptanol). Se produce fisuración intergranular que a un grado de avance dado se convierte en transgranular; b) Otros solventes (Ciclohexano, 1-4 dioxano, disulfuro de Carbono, Tetracloruro de Carbono, Tolueno). Sólo se fracturan especímenes con entalladura, a través de fisuras transgranulares.

b) Sales fundidas o calientes. Se presentan dos casos:

- i) ClNa , ClLi/ClK , NO_3^-/I^- ; Fisuración transgranular
- ii) $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ y $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$: Fisuración intergranular, pero inclusive en ausencia de tensiones se produce una acentuada oxidación interna a lo largo de los límites de grano.

c) Halógenos:

- i) A temperatura ambiente, como gases o vapores: Cl_2 , Br_2 e I_2 : en especímenes con entalladura producen fisuración transgranular.
- ii) A temperaturas elevadas: I_2 entre 230°C y 500°C , produce fisuración transgranular, aunque suele detectarse iniciación intergranular. Se requiere, como ya se aclaró, la presencia de Oxígeno o Hierro.

En particular el mismo autor ha efectuado dos revisiones sobre el comportamiento del Iodo, una considera el efecto cuando se halla disuelto en solventes orgánicos⁽¹⁵⁶⁾ y en la restante en colaboración con Wood, la acción que ejerce como vapor a alta temperatura⁽¹⁵⁷⁾.

Cox⁽⁴²⁾ analiza los posibles modelos que explican la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Circonio en los diversos medios corrosivos. Cuando se presenta disolución y propagación intergranular plantea la existencia de un proceso de disolución anódica. En los casos de propagación transgranular examina la aplicabilidad de los dos modelos postulados para las aleaciones de Titanio: disolución anódica y fragilización por hidrógeno, proporcionando argumentos cualitativos en favor de uno u otro para los diferentes medios antes mencionados. Concluye que un mecanismo de adsorción de ciertas especies, en particular los halógenos en estado atómico, puede explicar mejor aquellos casos en que no intervienen electrolitos que cualquiera de los otros modelos propuestos.

Las técnicas electroquímicas, además de su empleo en los casos antedichos de corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas, fueron utilizadas para estudiar el fenómeno observado en el Circonio 99,5 expuesto a soluciones de ClH en Metanol⁽¹⁵⁸⁾. Los mismos autores habían hallado en un trabajo previo⁽¹⁵⁹⁾ los rangos de concentración en los cuales se observaba la corrosión bajo tensiones al potencial de corrosión. Comprobaron⁽¹⁵⁸⁾ que la aplicación de un esfuerzo de tracción constante incrementa para un potencial dado la densidad de corriente anódica, en tanto que no tiene efecto sobre el proceso catódico. Concordando con lo anterior, el tiempo de fractura sólo decrece si aplican potenciales anódicos. Sobre la base de estos resultados y teniendo en cuenta que observan la iniciación de fisuras intergranulares, postulan un proceso de disolución anódica estimulado por la tensión y descartan la existencia de fragilización por hidrógeno.

CAPITULO 2

METODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. DETALLES EXPERIMENTALES

1.1 Preparación de las probetas

1.1.1 Materiales

Se emplearon los siguientes:

- * Circonio 99,5% (ATOMERGIC CHEMETALS, U.S.A.) y Zircaloy-4 (TELEDYNE WACHANG, U.S.A.); alambres de 1 mm. de diámetro, cortados en trozos de aproximadamente 180 mm. de longitud, a los que se sometió a ensayos con una velocidad de tracción constante y con el potencial controlado.
- * Zircaloy-4 (SANDVIK, Suecia); flejes de 0,65 mm. de espesor por 30 mm. de ancho, de los cuales se cortaron: a) probetas planas de 10 x 30 mm. para los diferentes ensayos de polarización potencioestáticos e intensioestáticos efectuados sin traccionar el material; b) cintillas de sección rectangular de 1,5 x 0,65 mm. con una longitud de 180 mm. cortadas en la dirección longitudinal a la dirección de laminación para los ensayos con velocidad de tracción constante y el potencial controlado; y c) probetas de tracción. Fig.14, para los ensayos potencioestáticos bajo la acción de una carga constante. Estas últimas fueron cortadas en la dirección transversal a la dirección de laminación mediante una matriz de corte.

La composición de los materiales empleados aparece en la Tabla III, la cual también incluye el contenido de algunas impurezas, especialmente el tenor de Hidrógeno hallado después de efectuar los tratamientos térmicos y superficiales que se detallan a continuación.

1.1.2 Tratamientos térmicos

Los alambres de Circonio fueron recocidos a 800°C o sea en fase α , durante 48 horas, dejando que se enfríen en el horno. Las probetas y los alam-

TABLA III

		Zr 99,5 (alambre)	Zircaloy-4 (alambre)	Zircaloy-4 (fleje)
Aleantes (%)	Sn	-	1,46	1,44
	Fe	-	0,24	0,23
	Cr	-	0,07	0,07
	Fe + Cr	-	0,31	0,30
Impurezas (ppm)	Sn	< 50	-	-
	Fe	~ 400	-	-
	Cr	~ 50	-	-
	Ni	50-100	~ 50	50-100
	C	55	85	30
	N	< 10	40	< 10
	O	-	1190	1090
	H	7	6	a) 3 b) 5 c) 5

TABLA IV

	Zr 99,5 (alambre)	Zircaloy-4 (alambre)	Zircaloy-4 (probetas de tracción)
Límite de fluencia (0,02%), kg/mm ²	13,1 ± 0,4	34,8 ± 1,0	35,3 ± 0,4
Resistencia a la trac- ción, kg/mm ²	24,5 ± 1,3	51,8 ± 1,0	42,2 ± 0,5
Deformación de rotura (%)	7,5 ± 1,0	13,0 ± 1,0	31,0 ± 0,3
Velocidad de deformación empleada, minuto ⁻¹	5,0 x 10 ⁻²	5,0 x 10 ⁻²	4,0 x 10 ⁻²

bres de Zircaloy-4 fueron recocidos a 750°C, también en fase α , pero durante 2 horas, dejándolos enfriar en el horno.

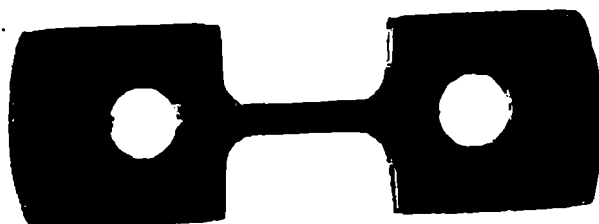


Fig.14. Probeta de tracción de Zircaloy-4 empleada en ensayos potencioestáticos bajo la acción de un esfuerzo constante.



Fig.15. Celda de polarización empleada en los ensayos de tracción bajo la acción de una carga constante. Se puede observar parcialmente la balanza empleada para aplicar la carga.

En todos los casos el recocido se efectuó en tubos de cuarzo, con un vacío de aproximadamente 10^{-5} mmHg a la temperatura de recocido, recubriendo las muestras con una vaina de Tantalio para evitar la contaminación con el Silicio. En el caso del Circonio el recocido prolongado tuvo por objeto aumentar el tamaño de los granos, que alcanzó un valor promedio de 80μ , a fin de poder observar más fácilmente la morfología del ataque mediante el microscopio óptico. En las probetas de Zircaloy-4 el tamaño promedio de los granos fue de 10μ y en los alambres algo mayor. En todos los casos se obtuvieron granos aproximadamente equiaxiales, aunque los alambres presentaron una dispersión mayor en el tamaño de grano.

Varias probetas planas de Zircaloy-4 fueron cargadas con Hidrógeno por métodos electrolíticos⁽¹⁶¹⁾ formando una película superficial de hidruro. En algunas de estas probetas se favoreció la difusión de Hidrógeno en todo el volumen de las mismas mediante un tratamiento de homogeneización de 4 horas de duración a 400°C en un vacío de 10^{-5} mmHg, seguido de un enfriamiento lento con lo cual se obtuvo una precipitación preferencial en los límites de granos. Estas muestras fueron empleadas para estudiar el efecto del contenido de Hidrógeno sobre el picado del Zircaloy-4 mediante ensayos intensiostáticos.

1.1.3 Tratamiento superficial

Las muestras fueron tratadas químicamente antes y después del recocido con solución fluonítrica de la siguiente composición:

10% FH (49%, $\delta = 1,2 \text{ gs/cm}^3$) p.a.

45% NO_3H (65%, $\delta = 1,4 \text{ gs/cm}^3$) p.a.

y el resto H_2O destilada.

Se pulieron a temperatura ambiente, agitando vigorosamente las muestras en el baño durante un intervalo suficiente para eliminar en cada tratamiento una capa superficial de aproximadamente 20μ , se lavaron inmediatamente con agua destilada y se secaron con aire caliente.

Los especímenes empleados en los ensayos a velocidad de tracción constante recibieron el tratamiento final de pulido químico en los instantes previos a la realización de cada ensayo. En estos casos el área inicial expuesta a la solución quedaba definida por el tamaño de la celda de polarización empleada y

era aproximadamente 1 cm^2 .

Los bordes y las superficies de las probetas planas empleadas en los ensayos potencioestáticos e intensioestáticos fueron cubiertos con resina epoxi curada en estufa a $70-80^\circ\text{C}$ durante 2 horas, dejando sin recubrir un área aproximadamente igual a 1 cm^2 . En las probetas de tracción, empleadas en los ensayos bajo la acción de una carga constante, sólo se dejó expuesto al medio corrosivo el cuello de las mismas, lo que representaba aproximadamente un área de $0,2 \text{ cm}^2$. En estos dos casos los especímenes eran sometidos a un pulido electrolítico momentos antes de efectuar el ensayo mediante una solución de la siguiente composición:

10% ClO_4H (70%, $\delta = 1,7 \text{ g/cm}^3$)

90% Butilcelosolve

Se pulía a 15°C , bajo una tensión de 25 Voltios que correspondía a una densidad de corriente de $0,1 \text{ A/cm}^2$ durante 1 minuto. Se los enjuagaba cuidadosamente con agua destilada y se los secaba con aire caliente.

En las probetas cargadas con Hidrógeno el tratamiento final previo a cada ensayo se redujo a un desengrasado con acetona y el secado con aire.

1.1.4 Propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas ante la tracción, tanto de los alambres como de las probetas de Zircaloy-4 empleadas en los ensayos de tracción a carga constante, a temperatura ambiente y con una velocidad de deformación dada. Los resultados aparecen en la Tabla IV. (pág.58).

1.2 Electrolito

En la mayor parte de los ensayos se emplearon soluciones acuosas neutras de ClNa 1N, preparadas con droga analítica y agua bidestilada. Excepto cuando se señala lo contrario, las soluciones fueron desgasadas mediante una corriente de Nitrógeno, purificado de acuerdo con el procedimiento descrito por Gilroy y Maine⁽¹⁶²⁾. El pH de las soluciones de ClNa 1N después del desgasado se aproximaba a 6,8.

Algunos ensayos se efectuaron en ClNa 1N tamponado en una solución de

PO_4HNa_2 0,025M + $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ 0,025M con un pH de 6,6 en las mismas condiciones de desgasado anteriores.

Como se aclara en el desarrollo del trabajo, algunas experiencias se llevaron a cabo en soluciones de ClNa de menor concentración y, con fines de comparación, en SO_4Na_2 1N.

Las soluciones no siempre fueron desgasadas, lo cual se advertirá en cada caso, aunque cabe señalar que la presencia de Oxígeno no introduce en este sistema variaciones de importancia. Sólo se modifica el potencial de corrosión, sin que su presencia afecte las mediciones en el rango anódico tanto con el material estático como bajo tracción. El pH resulta algo más ácido, aproximadamente una unidad de pH inferior, debido al CO_2 disuelto.

Todos los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), excepto algunas determinaciones potencioestáticas e intensioestáticas del potencial de picado hechas controlando la temperatura a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, ocasiones en las que se comprobó que el potencial de picado no se modificaba con ese rango de variación de la temperatura.

1.3 Celdas de polarización

De acuerdo con la índole de los ensayos se utilizaron diferentes celdas de vidrio Pyrex.

En los ensayos de polarización potencioestáticos e intensioestáticos se utilizó una celda con paredes dobles que permitía la circulación de agua a temperatura constante.

En los ensayos de tracción a carga constante se utilizó, como se puede observar en la Fig.15, una celda que permitía el pasaje de barras de acero tanto por su parte superior como por el fondo, las cuales sostenían mediante pernos, también de acero, a las probetas de tracción. Dicho conjunto, como ya se aclaró, fue recubierto con resina epoxi dejando expuesto al medio corrosivo sólo el cuello de las probetas.

En los ensayos con velocidad de tracción constante se empleó la celda que se observa en la Fig.16, tal como ya fue descrita⁽⁴⁰⁾. En cambio para los ensayos efectuados a velocidades inferiores a 1,0 mm/minuto, se debió adaptar el diseño anterior ya que la dirección de desplazamiento del alambre era vertical, como se observa en la Fig.17.

En todos los casos se empleó como contraelectrodo un arrollamiento helicoidal de alambre de Platino y la medición del potencial se efectuó con un electrodo de referencia de calomel saturado, mediante un capilar de Luggin. En los pocos casos en que se emplearon soluciones de SO_4Na_2 el potencial se midió mediante un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado. Todos los valores de potencial están referidos a la escala normal de Hidrógeno.

1.4 Equipos

Tanto en la determinación de curvas de polarización como en los distintos tipos de ensayos de tracción con potencial constante, este último fué controlado mediante potenciostatos.

En los ensayos efectuados con Circonio se empleó un potenciostato TACUSSEL PRT-20-2X, midiéndose el potencial con un milivoltímetro digital TACUSSEL Aries 10.000. La intensidad de corriente fue registrada mediante un registrador de corriente TACUSSEL EPL-2.

En los ensayos con Zircaloy-4 se empleó un potenciostato LYP ELECTRONICA de construcción nacional, y se midieron los potenciales con un pH-mVmetro LEEDS NORTRUP 7404. Para el registro de la intensidad de corriente se empleó un registrador de tensión HONEYWELL Electronik 193, empleando resistencias patrón adecuadas al rango de corriente que podía circular. El mismo instrumento se empleó para registrar la variación del potencial a través del tiempo en los ensayos intensiostáticos y para seguir la evolución del potencial de corrosión en algunos ensayos.

En las experiencias intensiostáticas se empleó una fuente de tensión continua regulada KEPCO SM 325-2A(M)-50 y un juego de resistencias potenciométricas que permitía ajustar la intensidad de corriente al valor requerido. El mismo equipamiento se empleó en las curvas de carga y descarga anódicas (ensayos cronopotenciométricos), pero la variación del potencial se siguió mediante un osciloscopio con memoria TEKTRONIX 564B, con las unidades enchufables 3A6 y 3B3 (base de tiempo), fotografiando los oscilogramas con una cámara TEKTRONIX C-12. La conexión o interrupción de la corriente se efectuaba mediante una llave de Mercurio que permitía tiempos de apertura suficientemente breves (aproximadamente 10^{-7} seg.).

En los casos en que se controló la temperatura mediante la circulación de



Fig.16. Celda de polarización empleada en los ensayos con una velocidad de tracción constante. Se observa parcialmente la máquina de tracción.



Fig.17. Celda de polarización empleada en los ensayos con una velocidad de tracción constante inferior a 1 mm/minuto. Se observa la dirección de desplazamiento del cabezal que es vertical.

agua en la camisa de la celda se utilizó un termostato HAAKE FS.

En los ensayos de tracción bajo la acción de una carga constante se usó una balanza de tracción con un brazo de palanca de aproximadamente 1:2, donde se disponían las pesas en un platillo y las probetas de tracción eran acopladas al otro extremo de la cruz a través de las barras de sostén, mediante un doble dispositivo cardánico con el fin de evitar cualquier desalineación, Fig. 15. La balanza de tracción fue calibrada para diferentes pesos mediante una celda de carga provista de "Strain gauges". En este tipo de ensayos los tiempos de fractura se midieron mediante un reloj eléctrico, conectado a un sistema de corte que interrumpía su marcha al producirse la fractura de las probetas.

En los ensayos con velocidad de tracción constante se emplearon dos máquinas, según el rango de velocidad requerido. Para los ensayos con velocidad de tracción comprendida entre 1,6 mm/minuto y 80 mm/minuto, mediante la cual se lograban velocidades de deformación de $1,1 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ a $7,1 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹, de acuerdo con la longitud de los alambres empleados, se utilizó una máquina HOUNSFIELD TENSOMETER, que permite una dirección de desplazamiento del alambre horizontal. Para los ensayos con velocidades inferiores a 1,0 mm/minuto se empleó una máquina S.GALLI de construcción nacional y con dirección de desplazamiento vertical.

En la mayor parte de este tipo de ensayos se siguió simultáneamente la variación de la carga a través del tiempo, lo que permitió trazar las curvas tensión/deformación nominales, mediante una celda de carga provista de "strain gauge". Estos eran alimentados por una fuente de tensión continua regulada KEPCO KG 25-0,2-7777 y la variación de la tensión eléctrica resultante se seguía mediante un registrador HONEYWELL Elektronik 193.

En todos los casos las probetas ensayadas fueron examinadas mediante el microscopio óptico. Las observaciones fractográficas, así como las de muchas superficies atacadas, fueron efectuadas con el microscopio electrónico de barrido JSM-U3.

Algunas picaduras fueron observadas con una microsonda CAMECA M.S. 46 para determinar la presencia y tratar de identificar los productos de corrosión, o analizar la variación localizada del contenido de aleantes.

2. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL CIRCONIO

2.1 Curvas de polarización potenciocinética con ClNa 1N

En la Fig.18 se representa el comportamiento observado al polarizar anódicamente el Circonio en solución desgasada de ClNa 1N a 25°C. La curva se trazó potenciocinéticamente, con una velocidad de barrido de 6 mV/minuto.

A partir del potencial de corrosión hallado después de una hora de desgasado, -0,3V, se aprecia un extenso rango de potenciales en el cual el Circonio permanece pasivado, presentando densidades de corriente, inferiores a 6×10^{-7} A/cm². Al alcanzar un potencial de aproximadamente 0,4 V se produce un ascenso significativo de la densidad de corriente, que aumenta algo más de dos órdenes de magnitud al incrementar el potencial en 50 mV. Este hecho está asociado con la ruptura de la pasividad por efecto del picado. La morfología del ataque se puede observar en la Fig.19.

El valor del potencial de picado obtenido mediante este método es superior en aproximadamente 20 mV al obtenido por otros autores mediante experiencias intesioestáticas (Tabla I). Esta observación concuerda con las efectuadas en diferentes materiales⁽¹²⁵⁾ que permitieron comprobar que los métodos potenciocinéticos originan valores altos del potencial de picado e inclusive muy poco reproducibles.

2.2 Experiencias con velocidad de tracción constante y con el potencial controlado.

Se estudió el comportamiento anódico del Circonio cuando se lo somete a ensayos de tracción con el potencial controlado, deformándolo con una velocidad de tracción constante. En estas condiciones se exponen al medio corrosivo zonas de la superficie metálica donde por acción mecánica se ha roto la película pasivante. Se determina la densidad de corriente en función del tiempo para diferentes potenciales controlados potenciostáticamente y sometiendo al material a diferentes velocidades de tracción. La densidad de corriente se expresa respecto del área inicial de los especímenes expuesta al medio corrosivo.

Después de colocar el alambre en la celda de polarización, sujetándolo a la máquina de tracción con mordazas que lo aprisionaban mediante arandelas an-

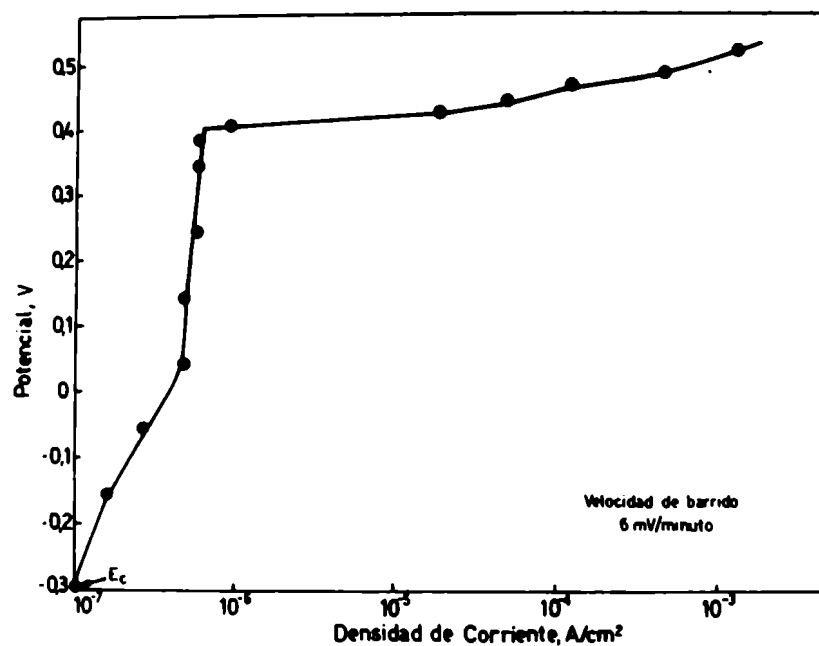


Fig.18. Curva de polarización anódica del Circonio en solución desgasada de ClNa 1N a 25°C, trazada potenciocinéticamente.

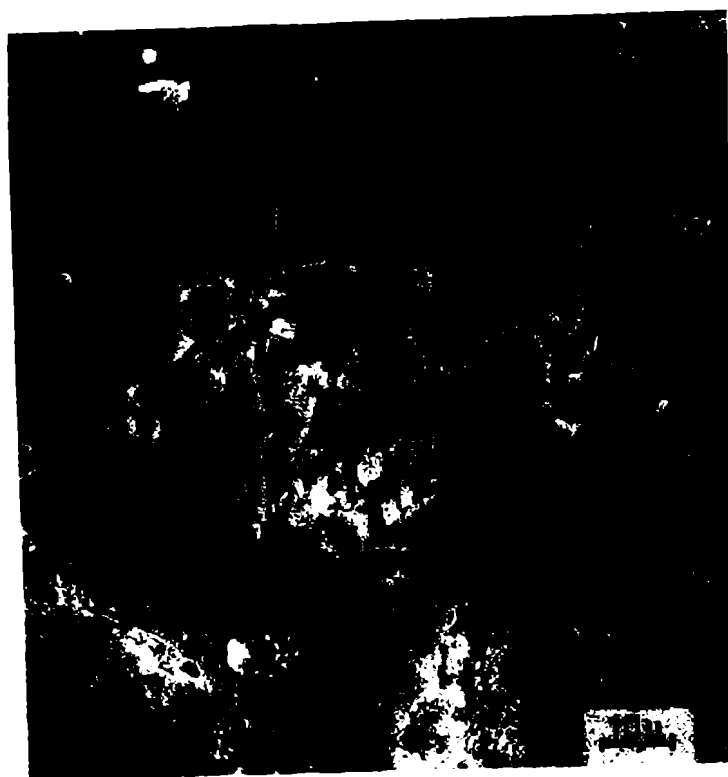


Fig.19. Picadura del Circonio en solución de ClNa 1N, $E = 0,40$ V. Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (MEB) metalizando la su perficie con Au-Pd.

tideslizantes, se agregaba la solución a la celda, haciendo circular simultáneamente una corriente de Nitrógeno purificado que se mantenía durante toda la corrida.

El valor del potencial de corrosión se determinaba una vez alcanzado un valor estacionario, se aplicaba el potencial de interés y, alcanzada una corriente aproximadamente estacionaria (aproximadamente 20 minutos de espera), se iniciaba la tracción. Para operar con potenciales superiores al potencial de picado, se mantenía el potencial a un valor ligeramente inferior al de picado hasta alcanzar una corriente estacionaria y se aplicaba el potencial de interés conectando simultáneamente la máquina de tracción.

En general se hicieron ensayos duplicados y eventualmente triplicados para todos los valores de potencial, pero se representaron las curvas que ilustran el comportamiento típico. Distintas experiencias con el mismo potencial originan curvas ligeramente diferentes, especialmente en el rango de potencial donde se produce la transición de la pasividad al picado y que abarca aproximadamente 10 mV. Las curvas se trazaron sin tener en cuenta las oscilaciones de corriente que se observan en los registros.

2.2.1 Ensayos con ClNa 1N

Al analizar las curvas de densidad de corriente en función del tiempo, para una velocidad de deformación de $3,6 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹ -tal como se observa en la Fig.20- se evidencian distintos comportamientos de acuerdo al potencial.

Para un amplio rango de potenciales, 0,24 V a 0,36 V a partir de la iniciación de la tracción hay un rápido incremento de la densidad de corriente de más de dos órdenes de magnitud; se alcanza finalmente un valor casi estacionario comprendido entre $1,0 \times 10^{-4}$ y $1,5 \times 10^{-4}$ A/cm² que es prácticamente independiente del potencial.

Al incrementar el potencial en 10 mV (0,37 V) el ascenso de corriente es más acentuado y la magnitud de la corriente estacionaria que finalmente se alcanza es aproximadamente un orden mayor que la que se presenta con potenciales inferiores. Durante la tracción se observan oscilaciones relativamente grandes de la densidad de corriente alrededor del valor medio que es el representado. Si el potencial se incrementa en otros 10 mV (0,38 V) se obtiene el mismo tipo de curva pero la corriente estacionaria que finalmente se alcanza es un orden

de magnitud superior que en el caso anterior, y las oscilaciones de la corriente resultan mucho más atenuadas.

Con potenciales más positivos la corriente asciende aún más rápidamente en el rango de deformación donde el material entra en fluencia, para tender luego a estabilizarse aumentando el valor estacionario a medida que aumenta el potencial, aunque en menor proporción que con potenciales algo inferiores.

Con una velocidad de deformación de $9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹, como se observa en la Fig.21, también se presenta el mismo rango de potenciales, 0,24 V a 0,36V en el cual una vez producido un incremento inicial de aproximadamente dos órdenes en la densidad de corriente se alcanza un valor estacionario que es prácticamente independiente del potencial, siendo aproximadamente de $2,5 \times 10^{-5}$ a 4×10^{-5} A/cm².

Un aumento del potencial de 10 mV (0,37 V) se traduce inicialmente en un aumento pronunciado de la densidad de corriente; se produce posteriormente un descenso y se alcanza finalmente un valor estacionario casi un orden de magnitud superior al hallado con potenciales inferiores. También con esta velocidad de tracción se presentan grandes oscilaciones de la densidad de corriente durante la deformación. Un comportamiento similar se observa a 0,38 V, aunque las oscilaciones de corriente son mucho más atenuadas.

Con potenciales más positivos la corriente también asciende rápidamente al entrar en fluencia el material, para estabilizarse finalmente a valores superiores.

Con una velocidad de deformación de $1,1 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ se observa en la Fig.22 un comportamiento diferente en la parte inicial de las curvas. Si bien la densidad de corriente tiende a ascender rápidamente, prácticamente con todos los potenciales ensayados se produce también un descenso pronunciado cuando el material entra en fluencia, originando un pico de corriente, hasta alcanzar finalmente un valor estacionario. Dicho pico de corriente es muy evidente para potenciales inferiores a 0,36 V, se observa también a 0,37 V y 0,38 V y sólo desaparece con potenciales superiores a 0,39 V.

En las tres familias de curvas analizadas la densidad de corriente estacionaria se alcanza cuando la deformación del material es de aproximadamente el 4%. En los tres casos aparece un potencial crítico, 0,37 V, con el cual la densidad de corriente estacionaria aumenta en un orden de magnitud respecto a la hallada con potenciales inferiores.

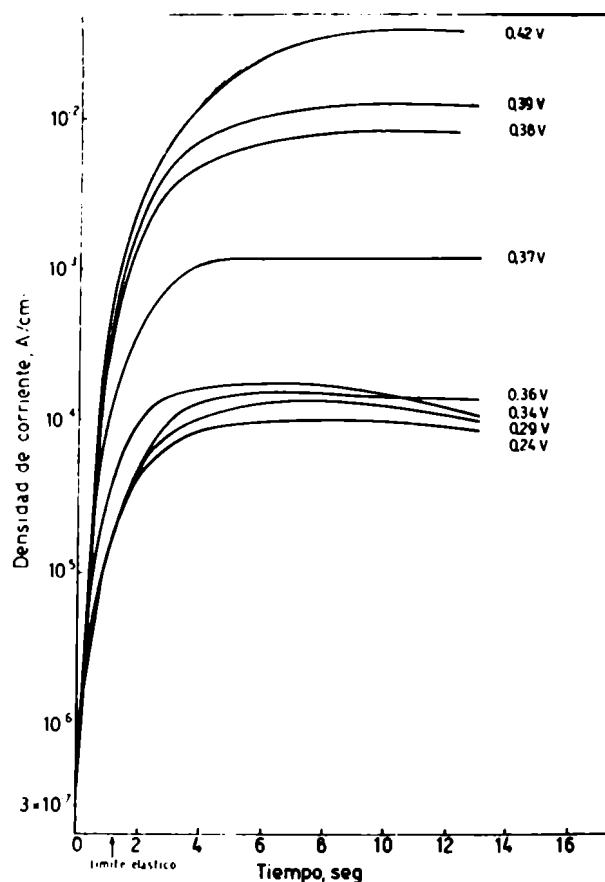


Fig. 20. Densidad de corriente en función del tiempo, con diferentes potenciales. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹.

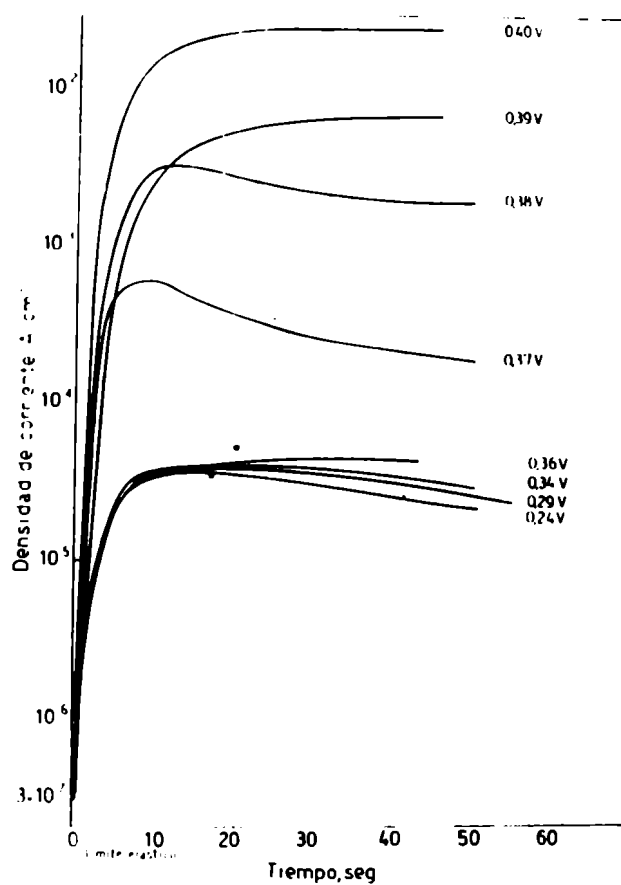


Fig. 21. Densidad de corriente en función del tiempo, con diferentes potenciales. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹.

.

.

.

.

.

.

.

.

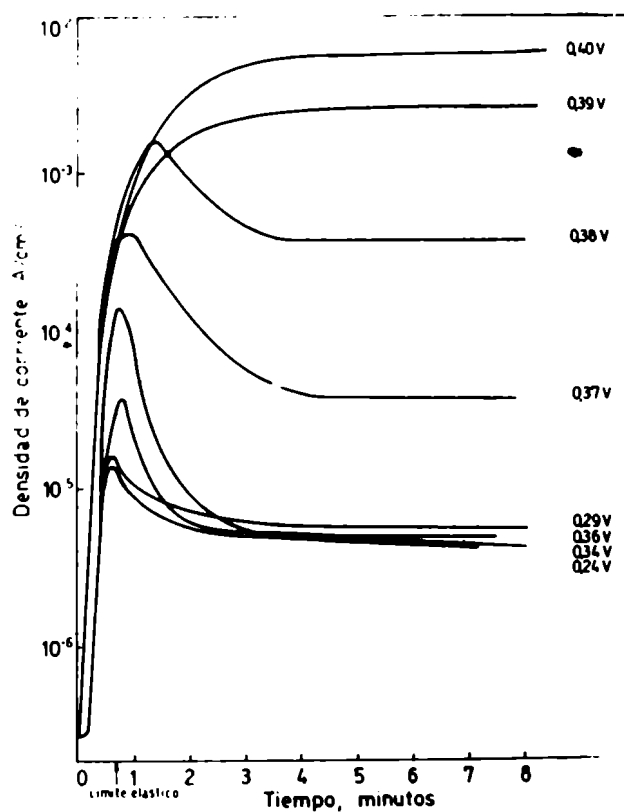


Fig.22. Densidad de corriente en función del tiempo, con diferentes potenciales. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹.

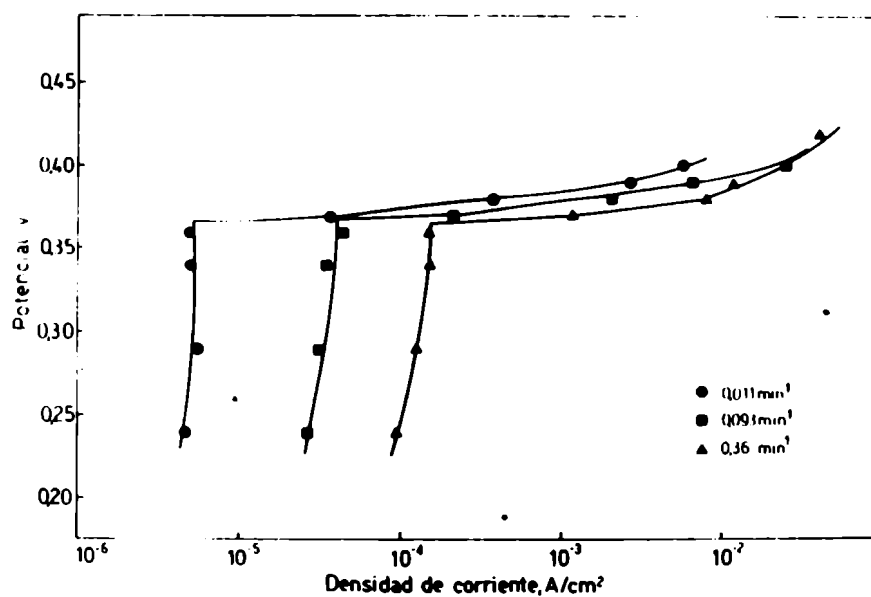


Fig.23. Densidad de corriente estacionaria en función del potencial, con diferentes velocidades de deformación. Circonio en ClNa 1N.

•

•

•

•

•

•

Cabe aclarar que con los potenciales superiores a dicho potencial crítico el valor de la densidad de corriente para $t = 0$ no corresponde al valor estacionario obtenible con especímenes sin traccionar, ya que por el procedimiento empleado se trata de la densidad de corriente característica del rango pasivo.

Si se representa la densidad de corriente estacionaria obtenida con cada velocidad de deformación en función del potencial aplicado se obtienen las curvas de la Fig.23. Se observa que con potenciales inferiores al valor crítico antes mencionado, 0,37 V, la densidad de corriente es prácticamente independiente del potencial y depende sólo de la velocidad de deformación. De acuerdo con la Fig.24, donde también se incluye el valor estacionario de la densidad de corriente antes de iniciar la tracción, existe una relación lineal entre ambas.

Dicha relación lineal se puede expresar mediante la siguiente ecuación

$$i_p = i_p^o + 3,45 \times 10^{-4} \dot{\epsilon} \quad (2.1)$$

en la cual i_p es la densidad de corriente estacionaria de repasivación en A/cm^2 , $i_p^o = 5,0 \times 10^{-7} A/cm^2$ es la densidad de corriente pasiva, es decir sin traccionar y $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación en $minuto^{-1}$.

En cambio, como muestra la Fig.23, con valores superiores a 0,37 V incrementos muy pequeños del potencial originan aumentos significativos de la densidad de corriente estacionaria. El cambio de pendiente que se observa con densidades de corriente iguales o superiores a $8 \times 10^{-2} A/cm^2$ obedece a que en la representación no se efectuó ninguna corrección para tener en cuenta la caída ohmica. Considerando este efecto se linealizarían las curvas $E = f(\log i)$ para $i > 8 \times 10^{-3} A/cm^2$ (Apéndice B).

Las curvas representadas en la Fig.23 resultan ser curvas de polarización anódica obtenidas con un electrodo en deformación. El significado del potencial crítico antes mencionado se evidencia al compararlas con la curva de la Fig.18. Se trata del potencial de picado del Circonio en ClNa 1N. El valor obtenido, 0,37 V no difiere más que en 10 mV con respecto a los valores hallados por otros autores, tal como aparecen resumidos en la Tabla I del Capítulo 1.

A fin de independizar el comportamiento observado de la velocidad con que se efectuó la tracción, en la Fig.25 se representó la densidad de corriente en

función del porcentaje de deformación para dos potenciales, uno por encima y otro por debajo del potencial de picado, utilizando los datos de los ensayos efectuados con diferentes velocidades de tracción. La forma de las curvas es cualitativamente similar, excepto la que corresponde a la velocidad de deformación inferior, cuando el potencial es menor que el potencial de picado, donde se observa el pico de corriente ya mencionado. Asimismo aparecen dos rangos netamente diferenciados de densidades de corriente estacionarias, uno con valores que van de 5×10^{-6} a $1,5 \times 10^{-4}$ A/cm² en el cual no se presenta ningún ataque visible sobre la superficie de las probetas y otro con densidades de corriente del orden de 10^{-2} A/cm², en el cual se evidencia un ataque altamente localizado, como se describió anteriormente. Por debajo del potencial de picado, como ya se señaló, la densidad de corriente depende fuertemente de la velocidad de deformación, mientras que por encima su influencia es menos acentuada.

Con las dos velocidades de deformación más bajas, simultáneamente a las mediciones de corriente se trazaron curvas de tensión nominal/deformación nominal a fin de determinar la influencia del medio corrosivo sobre las propiedades mecánicas de tracción en función del potencial aplicado. Los valores de la tensión de fluencia y de la resistencia a la tracción no diferían, dentro del margen de error experimental, de los hallados en aire. Las probetas se fracturaban aleatoriamente dentro y fuera de la celda de polarización con un valor de la deformación de rotura de alrededor del 7,5% y presentaban una superficie de fractura "dúctil" similar a la observada en aire. Este hecho, que se presentaba inclusive con la velocidad de tracción más baja, impedía evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones del Circonio en ClNa 1N.

2.2.2 Ensayos con ClNa 1N tamponado

Se realizaron algunos ensayos en este medio a fin de mantener el pH controlado durante la tracción, empleando una velocidad de deformación de $9,3 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹. Como se observa en la Fig. 26 aparecen dos comportamientos claramente diferentes según el potencial sea inferior o superior al potencial de picado hallado en las experiencias precedentes.

Con 0,36 V después de un ascenso inicial de aproximadamente dos órdenes de magnitud, aunque con una pendiente menor que la observada en ausencia del tampón, se alcanza una densidad de corriente estacionaria aproximadamente igual a 5×10^{-5} A/cm². Este valor es similar al hallado con el mismo potencial en

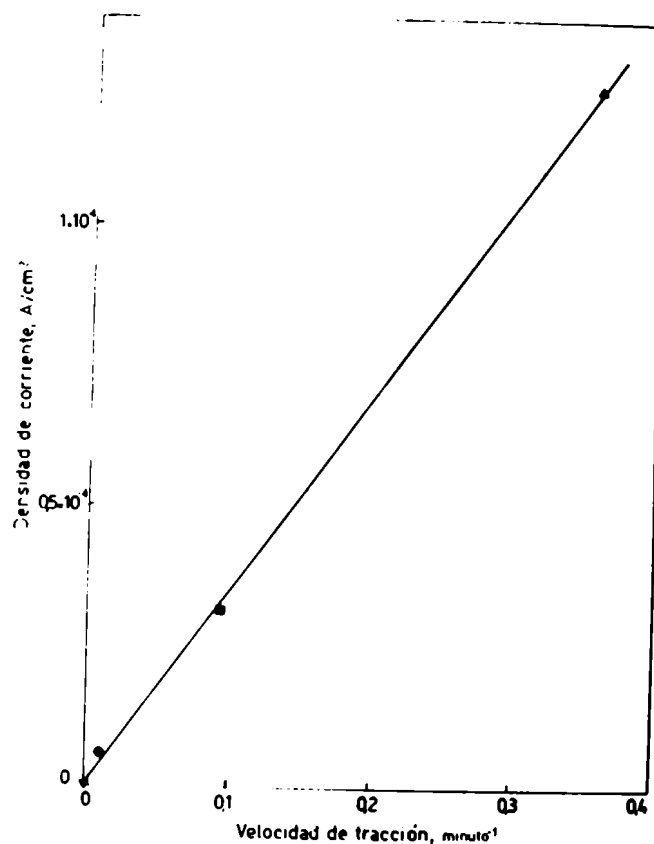


Fig.24. Densidad de corriente estacionaria del rango pasivo ($E = 0,29$ V), en función de la velocidad de deformación. Circonio en ClNa 1N.

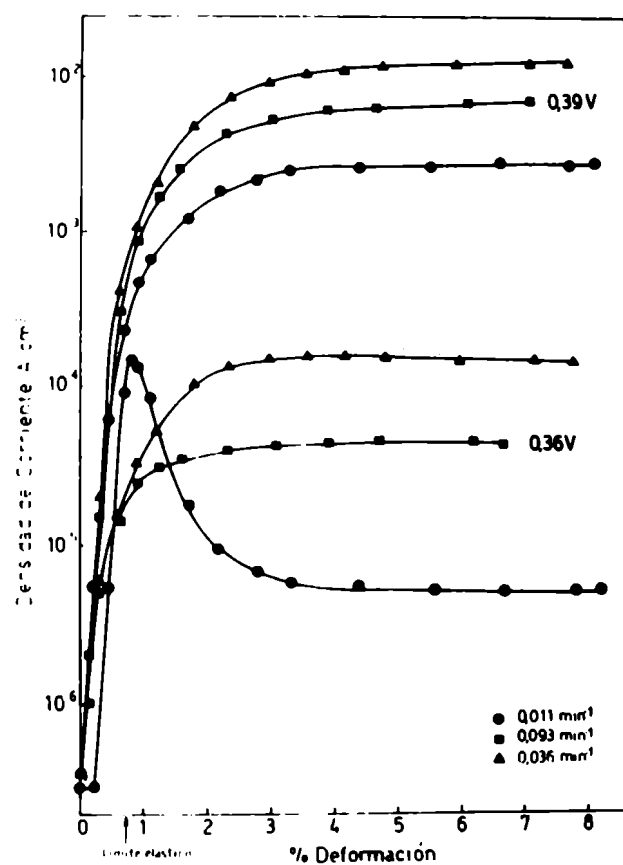


Fig.25. Densidad de corriente en función del porcentaje de deformación, con diferentes velocidades de deformación, para dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Circonio en ClNa 1N.

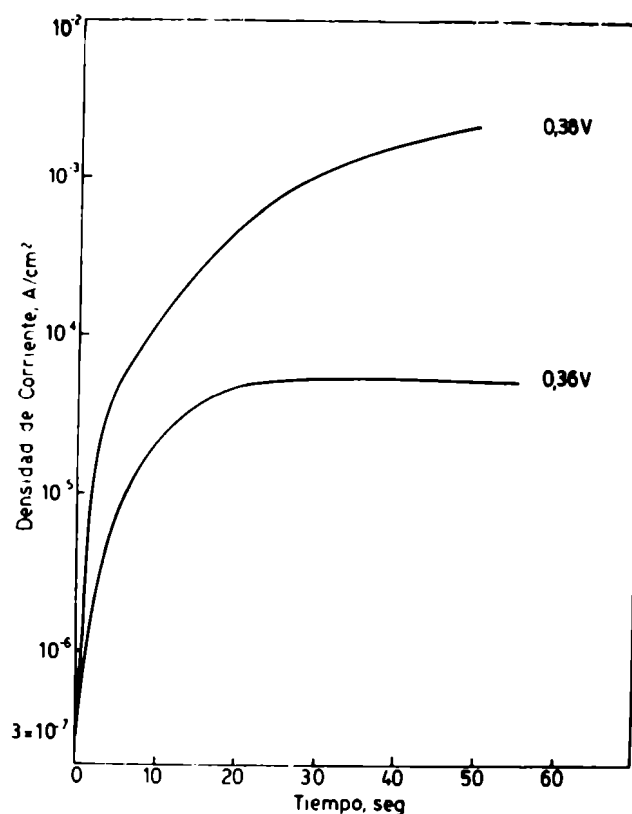


Fig. 26. Densidad de corriente en función del tiempo, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Circonio en ClNa 1N tamponado con fosfatos ($\text{pH} = 6,5$), $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$.

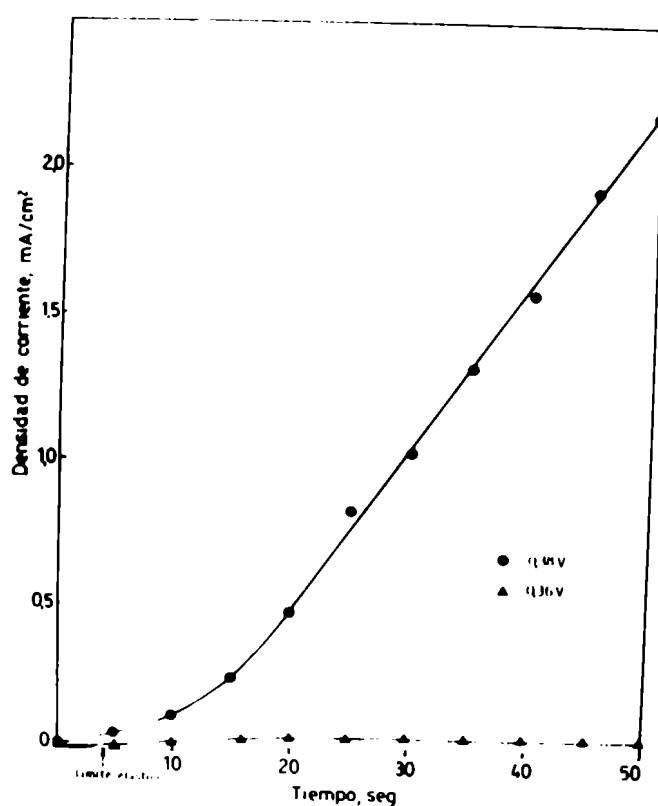


Fig. 27. Densidad de corriente, representada en escala lineal, en función del tiempo, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Circonio en ClNa 1N, tamponado con fosfatos ($\text{pH} = 6,5$), $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$.

ausencia del tampón y también se alcanza cuando la deformación es del 4%. Asimismo la observación metalográfica no revela ninguna señal de ataque sobre la superficie de las probetas.

Con 0,38 V el comportamiento difiere claramente tanto del observado en el caso anterior como del que se presentaba con el mismo potencial en ausencia del tampón. Inicialmente la densidad de corriente aumenta, aunque no tan rápidamente como en ausencia del tampón, pero el hecho más significativo es que no se alcanza durante el lapso del ensayo un valor estacionario. Como se observa en la Fig.27 se registra un aumento continuo que corresponde a un comportamiento lineal a partir de una deformación cercana al 4%.

2.2.3 Observaciones metalográficas

El carácter inhomogéneo del ataque observado en las probetas traccionadas con potenciales superiores al potencial de picado en C1Na 1N se aprecia en la Fig.28. Aparecen parcialmente tres granos con diferente orientación. Uno, el que presenta un alto grado de deformación plástica, con escalones de deslizamiento visibles en parte entrecruzados, no está atacado. Otro grano, también sin ataque, en el cual no son visibles los escalones de deslizamiento y un tercero fuertemente atacado. Este último muestra un ataque caracterizado por la presencia de pequeñas picaduras irregulares que se ubican de acuerdo con una disposición relativamente ordenada. Esta disolución localizada iniciada en ciertos puntos donde se ha roto la película pasivante se observa también en la Fig. 29 con mayor aumento.

En ciertos granos donde es visible la aparición de escalones de deslizamiento no se observa ataque, Fig.30, aunque se haya producido la rotura de la película de óxido, Fig.31.

A pesar de los hechos mencionados el tipo de ataque que predomina en la mayor parte de los granos atacados es la disolución localizada a lo largo de las líneas de deslizamiento. En la Fig.32 se observa la rotura de la película y un ataque con forma de canales que se extiende a lo largo de dichas líneas. Se aprecia también un ligero ataque transversal a las mismas. El ataque en forma de canales se observa con mayor aumento en la Fig.33. Con un aumento mayor, Fig.34, se evidencia que la penetración del ataque en el metal se produce en dirección transversal a las líneas de deslizamiento presentando una subestructura característica. La disolución da lugar a que se observen laminillas para

lelas del metal con bordes muy irregulares, pero que evidencian el carácter fuertemente orientado de la misma.

A medida que aumenta la velocidad de tracción aumenta la densidad de sitios atacados y por otra parte el incremento de potencial se traduce en un ataque más intenso, como se puede observar en la Fig.35 donde la extensión transversal de los canales ha originado la formación de canales secundarios también orientados en la dirección de las líneas de deslizamiento.

En las soluciones de ClNa 1N tamponadas la morfología del ataque se modifica sustancialmente. Como se observa en la Fig.36 se forman extensas picaduras de forma aproximadamente hemisférica. Con mayor aumento, Fig.37, se evidencia una profundización del ataque en el fondo de dichas picaduras, rodeado por productos de corrosión con apariencia de barro cuarteado.

3. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL ZIRCALOY-4

3.1 Curvas de polarización potencioestáticas con ClNa 1N

En la Fig.38 está representada una curva típica correspondiente a la polarización anódica del Zircaloy-4 en solución desgasada de ClNa 1N a temperatura ambiente. Se trazó potencioestáticamente, variando el potencial en escalones de 100 mV y esperando el tiempo suficiente para alcanzar corrientes prácticamente constantes.

El potencial de corrosión habitualmente hallado después de una hora de desgasado es de -0,5 V. A partir del mismo se puede observar la existencia de un extenso rango de potenciales, aproximadamente 800 mV, en el cual se registra un aumento continuo, pero poco importante de la densidad de corriente desde $1,2 \times 10^{-8}$ A/cm² hasta 2×10^{-7} A/cm². En este rango de potenciales el Zircaloy-4 permanece pasivado en presencia de iones cloruro, hecho corroborado por observaciones con el microscopio óptico.

Cuando se alcanza un potencial de 0,34 V se evidencia un aumento significativo de la densidad de corriente. Un incremento adicional de 20 mV aumenta la densidad de corriente en más de dos órdenes de magnitud. Este hecho está asociado con la aparición de un ataque localizado sobre la superficie pasivada

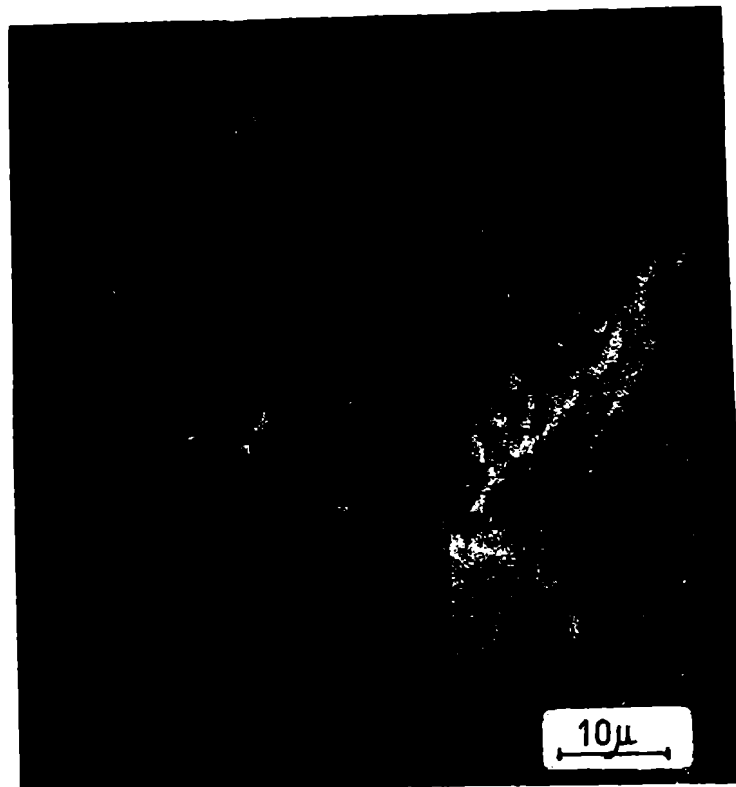


Fig.28. Ataque del Circonio en ClNa 1N, traccionado con $i = 1,1 \times 10^{-2}$ minu-
 to^{-1} y $E = 0,37$ V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

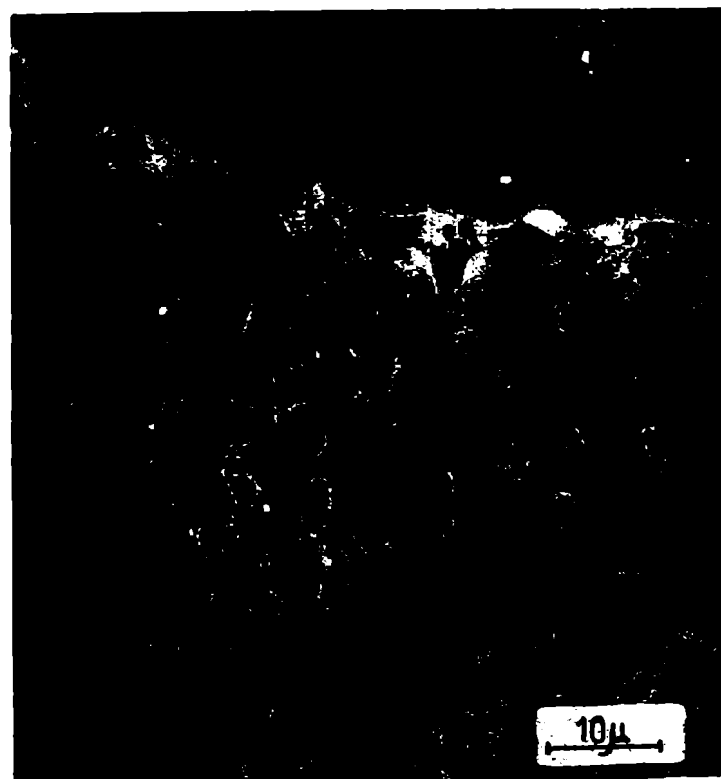


Fig.29. Ataque del Circonio en ClNa 1N, traccionado con $i = 9,3 \times 10^{-2}$ minu-
 to^{-1} y $E = 0,38$ V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

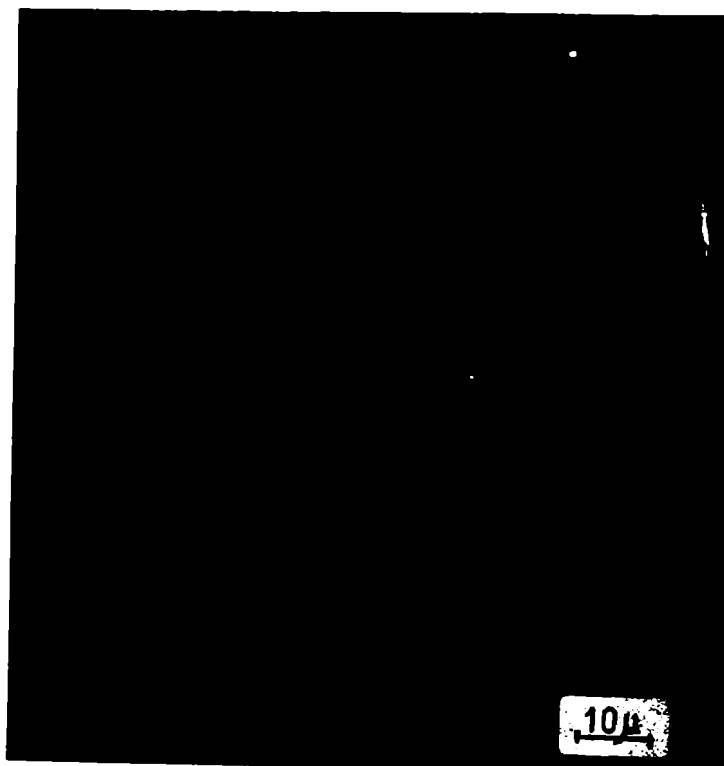


Fig.30. Escalones de deslizamiento del Circonio en ClNa 1N, traccionado con $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1}$ minuto $^{-1}$ y $E = 0,37$ V (similar a la observación efectuada traccionando en el rango pasivo). Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.

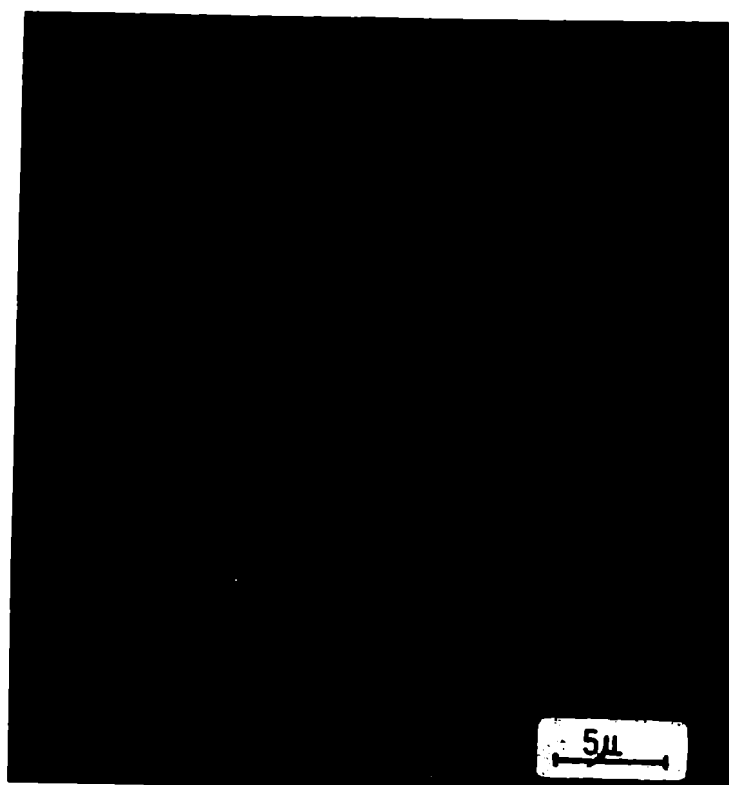


Fig.31. Rotura de la película de óxido en los escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N, traccionado con $\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-2}$ minuto $^{-1}$ y con $E = 0,37$ V (similar a la observación efectuada traccionando en el rango pasivo). Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

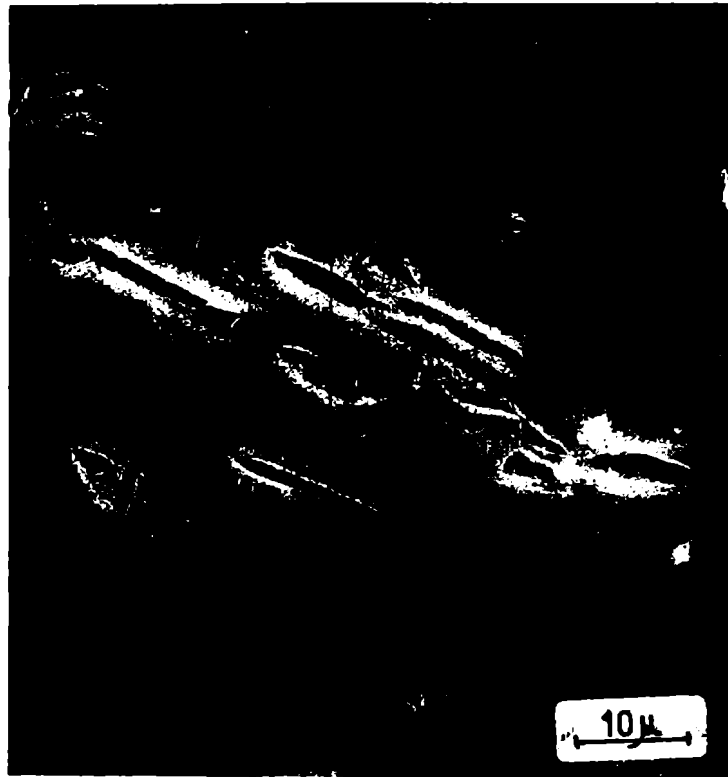


Fig.32. Ataque en escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N, traccionado con $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

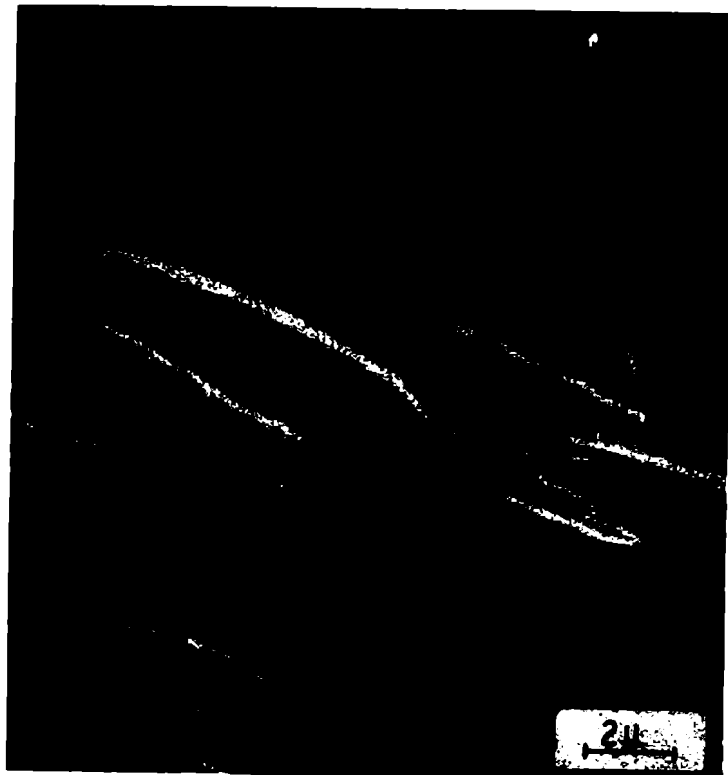


Fig.33. Ataque en escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N, traccionado con $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.34. Penetración del ataque en el metal, producido en los escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N, traccionado con $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

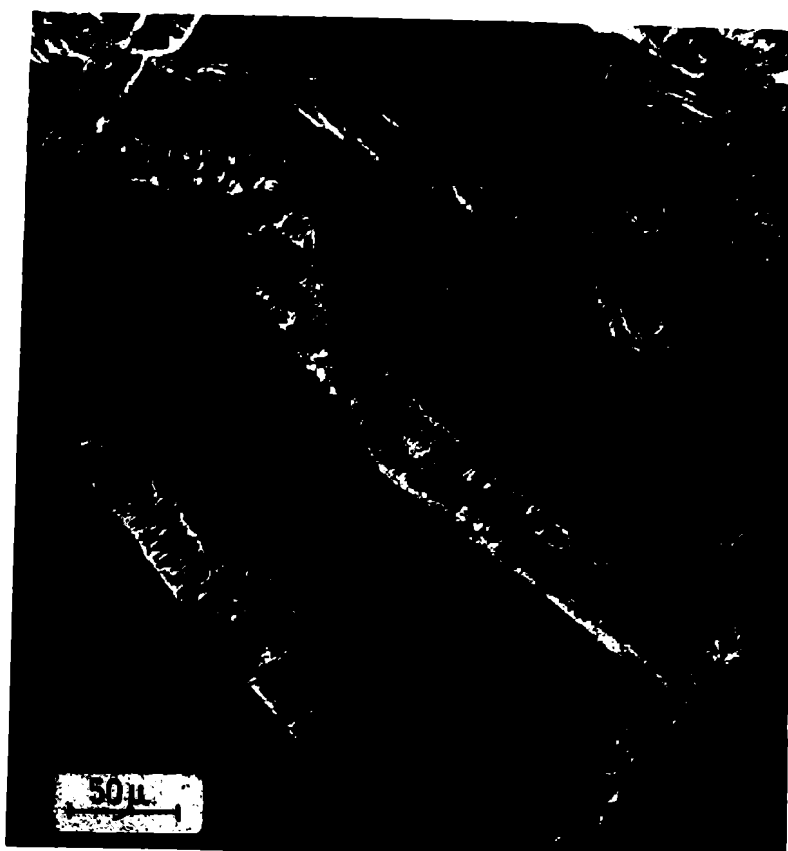


Fig.35. Ataque del Circonio en ClNa 1N, traccionado con $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ y con $E = 0,40 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.



Fig.36. Ataque del Circonio en ClNa 1N, tamponado con fosfatos (pH = 6,5), traccionado con $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V.}$ Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.37. Ataque del Circonio en ClNa 1N, tamponado con fosfatos (pH = 6,5), traccionado con $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V.}$ Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

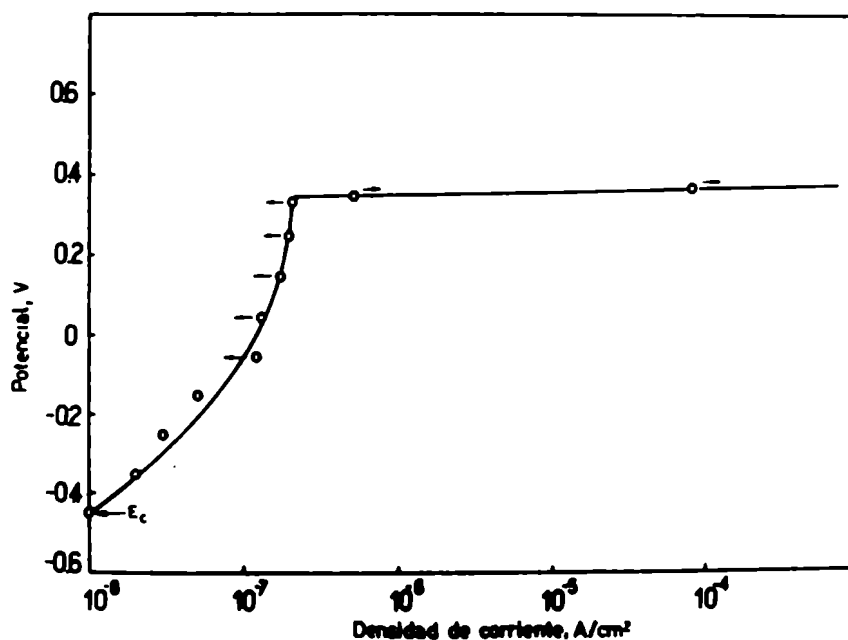


Fig.38. Curva de polarización anódica del Zircaloy-4 en solución desgasada de ClNa 1N, trazada potencioestáticamente, variando el potencial en escalones de 100 mV.

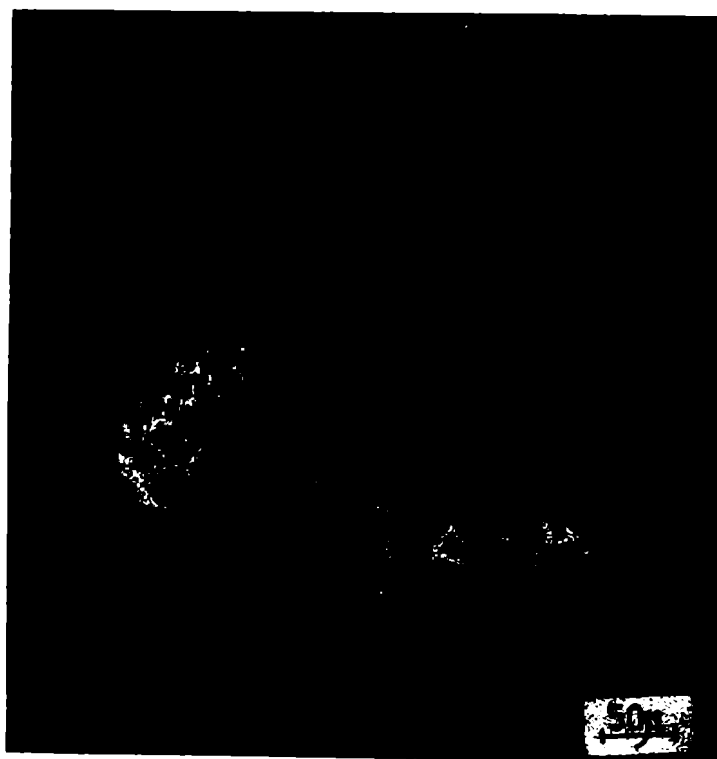


Fig.39. Picaduras del Zircaloy-4 en solución de ClNa 1N, $E = 0,36$ V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

de la probeta, confirmado por microscopía óptica. La morfología del ataque también se determinó mediante el microscopio electrónico de barrido. Como se puede observar en la Fig.39 se forman picaduras muy irregulares que se extienden sobre varios granos.

Observando las probetas con un aumento cinco veces mayor y sin ningún tipo de preparación el material aparece profusamente atacado, Fig.40. Las picaduras no presentan ninguna geometría definida ni estructura cristalográfica. Empleando un recubrimiento de Au-Pd para evitar la fluorescencia asociada a la presencia de productos de corrosión, se puede observar en la Fig.41 que gran parte del ataque se ha producido por debajo de la película pasivante. Esto se observa con más claridad en la Fig.42 y será analizado en detalle más adelante.

En estas experiencias se notó que el sistema Zircaloy-4/C1Na 1N evolucionaba muy lentamente hasta alcanzar un estado estacionario, tanto en la zona pasiva como en la de picado. En la zona de pasividad la probeta se mantuvo en cada potencial durante intervalos del orden de los 30 minutos, al cabo de los cuales la corriente prácticamente se estabilizaba. Sin embargo, si se la mantenía al mismo potencial durante las siguientes 24 horas la densidad de corriente continuaba disminuyendo muy lentamente, hasta alcanzar valores inferiores en un orden de magnitud a los mencionados precedentemente. Como ejemplo, una probeta sometida a un potencial de 0,32 V después de 24 horas alcanzó una densidad de corriente de $1,29 \times 10^{-8}$ A/cm².

En la zona de picado, además de requerirse cierto tiempo de inducción para que se inicie el ataque, variable entre decenas de minutos y varias horas, transcurría bastante tiempo antes de que se pudiesen alcanzar corrientes estacionarias.

Este tipo de dificultades traía apareada cierta irreproducibilidad en la determinación del potencial de picado, lo que condujo a efectuar las experiencias mediante técnicas intensiostáticas.

3.2 Experiencias intensiostáticas con C1Na 1N

Aplicando una intensidad de corriente constante y utilizando en cada ensayo una probeta diferente se registró la variación del potencial con el tiempo, obteniéndose curvas como las de la Fig.43.

El potencial de corrosión en estas experiencias se halla entre -0,8 V y

-0,7 V, o sea, es aproximadamente inferior en 300 mV al obtenido en los ensayos precedentes. En este caso se desgastó durante una hora la solución antes de introducir la probeta en la misma y la temperatura se mantuvo a 25°C.

El potencial estacionario se alcanza más rápidamente cuanto mayor es la corriente aplicada. Los valores de potencial aparecen representados en función de la densidad de corriente en el gráfico de la Fig.44 y permiten determinar el potencial de picado que resulta ser 0,34 V.

Sin embargo este tipo de ensayos presentaba un inconveniente. Consistía en la oscilación del potencial, alrededor del valor estacionario, con una amplitud que aumentaba a medida que disminuía la densidad de corriente aplicada, llegando a ser ± 15 mV para 1×10^{-6} A/cm², tal como se indica en el mismo gráfico.

También en estos ensayos se examinaron las superficies atacadas con el microscopio electrónico de barrido. En la Fig.45, obtenida con bajo aumento, se observan picaduras irregulares distribuidas sobre todo el área expuesta a la solución, con una morfología similar a la hallada en los ensayos potenciostáticos.

Como se observa en la Fig.46, cuando el ataque es incipiente se revela claramente que se inicia en los límites de grano, para luego extenderse hacia el interior de los mismos y terminar cubriendo los granos adyacentes cuando alcanza mayor desarrollo, Fig.47.

Una picadura de mayor tamaño se observa en la Fig.48 una vez recubierto el material con un depósito de Au-Pd que permite, como ya se aclaró, eliminar la fluorescencia notada en la Fig. anterior. Observando con un aumento diez veces superior mediante un estereopar, Fig.49, se evidencia el ataque por debajo de la película de óxido, penetrando en el metal según ciertas orientaciones más favorecidas, aunque sin un ordenamiento regular. Nuevamente el hecho significativo es la morfología extremadamente irregular de las picaduras, a pesar que la disolución, cuando penetra en el metal, manifiesta un cierto carácter orientado.

Dos picaduras de distinto tamaño (80 y 200 μ) fueron observadas mediante la microsonda. Con el fin de analizar la superficie interna de las picaduras, las probetas fueron montadas y pulidas mecánicamente según un plano transversal a las picaduras y perpendicular a su superficie. Empleando la imagen de Rayos X correspondiente a la línea $K\alpha_1$ no se detectó enriquecimiento ni empo-



Fig. 40. Picadura del Zircaloy-4 en solución de HCl 1N, $E = 0,36 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.



Fig. 41. Picadura del Zircaloy-4 en solución de HCl 1N, $E = 0,36 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando en Au-Pd.



Fig.42. Extensión del ataque por debajo de la película de óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $E = 0,36$ V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

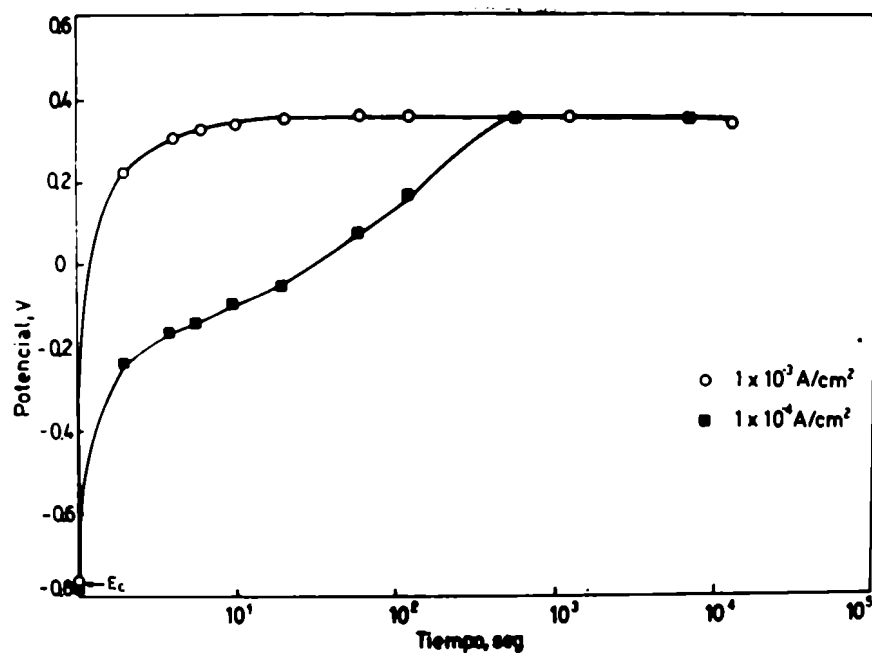


Fig.43. Potencial en función del tiempo, con dos densidades de corriente. Zircaloy-4 en ClNa 1N desgasado a 25°C.

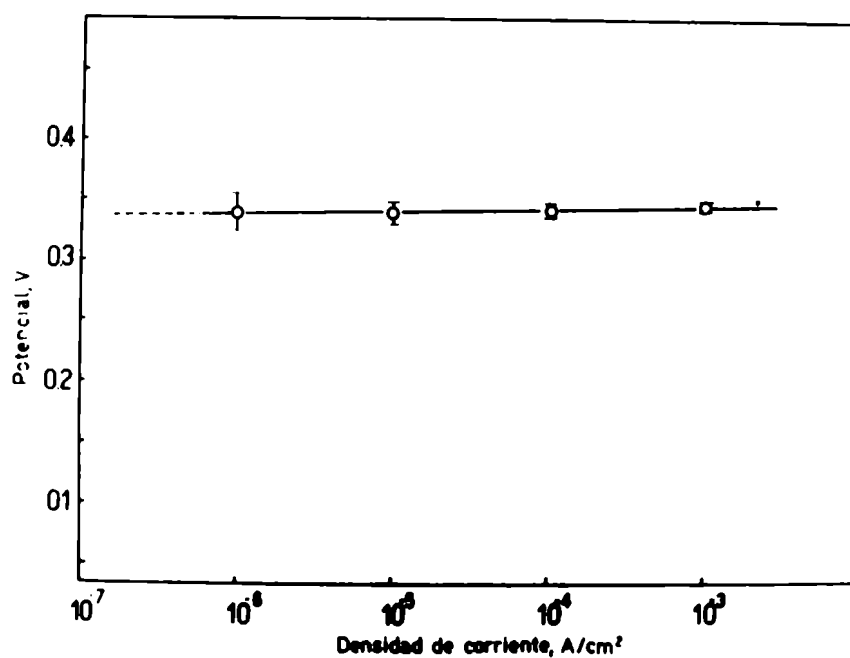


Fig.44. Potencial estacionario en función de la densidad de corriente. Zircaloy-4 en ClNa 1N, desgasado a 25°C.

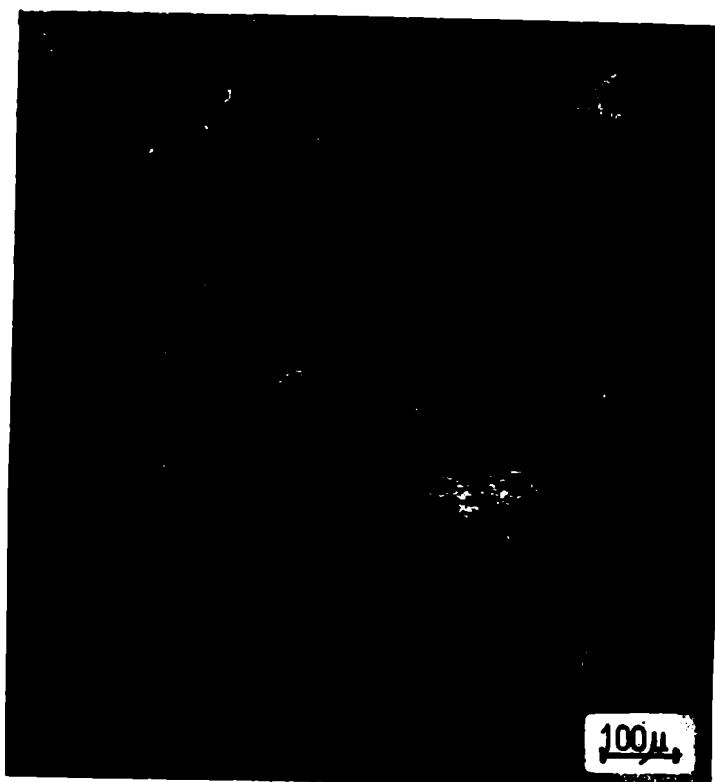


Fig.45. Picaduras del Zircaloy-4 en solución de ClNa 1N, $i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

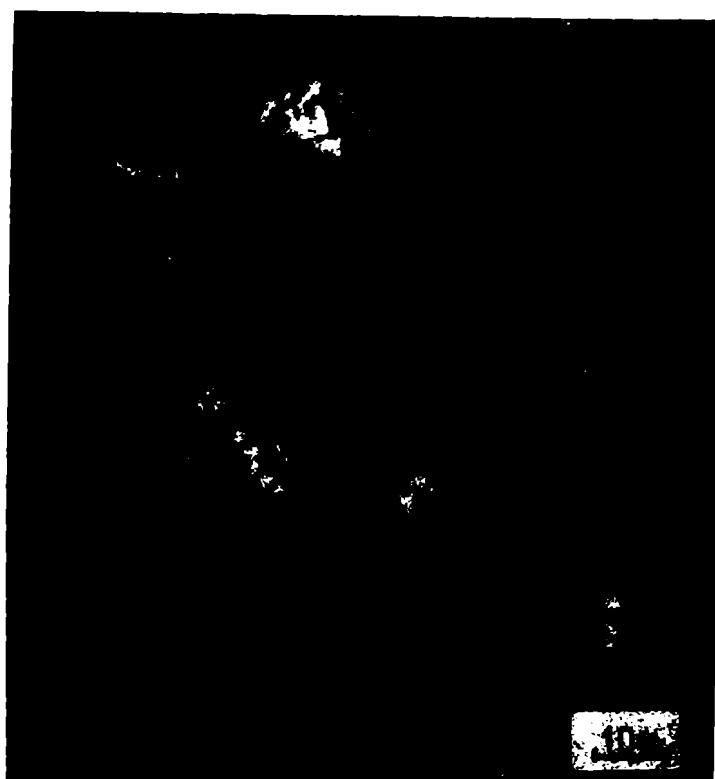


Fig.46. Picaduras iniciadas en límites de grano. Zircaloy-4 en solución de ClNa 1N, $i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.



Fig. 47. Picadura del Zircaloy-4 en solución de CINA 1N, $i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.

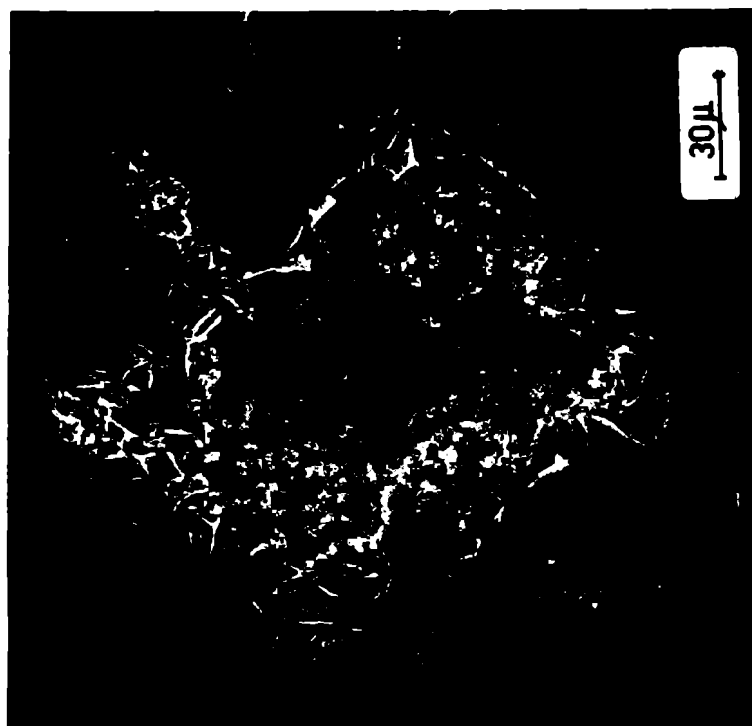


Fig. 48. Picadura del Zircaloy-4 en solución de CINA 1N, $i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

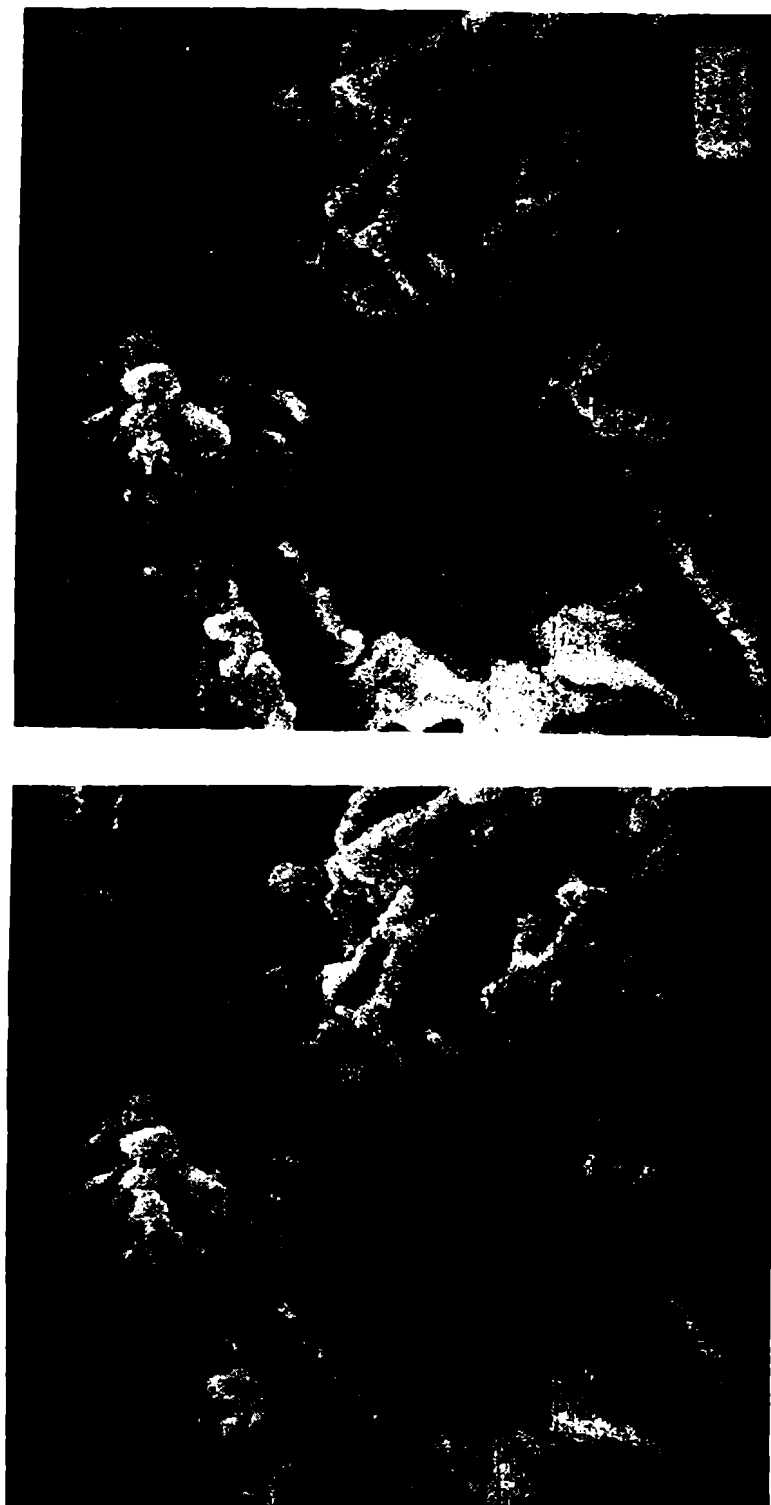


Fig. 49. Ataque en el fondo de una picadura de Zircaloy-4 en solución de ClNa 1N , $i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Estereo-par (inclinación de la imagen izquierda 7°) obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.

brecimiento superficial de ninguno de los aleantes del Zircaloy-4, es decir Estaño, Hierro y Cromo. Tampoco se detectó la presencia de Cloruro.

Asimismo, se observó una picadura obtenida en ensayos intensiostáticos efectuados en soluciones de ClNa 1N tamponadas con una mezcla de fosfatos. No se detectó Fósforo por lo cual cabe descartar que los productos de corrosión observados en la superficie interna de estas picaduras correspondían a algún fosfato precipitado.

3.3 Experiencias potenciostáticas con velocidad de tracción constante en ClNa 1N

La incertidumbre mencionada anteriormente con respecto al verdadero valor del potencial de picado planteó la posibilidad de emplear la técnica del electrodo en deformación, controlado potenciostáticamente, bajo una velocidad de tracción constante a fin de corroborar el dato anterior teniendo en cuenta los resultados mencionados precedentemente para el comportamiento del Circonio en ClNa 1N y los hallados para Aluminio en ClNa y en $\text{NO}_3 \text{Na}$ ⁽⁷³⁾ y Acero inoxidable en ClNa y en soluciones de ClNa con SO_4H_2 ⁽⁷⁴⁾.

El procedimiento experimental es similar al descrito en la Sección 2.2 empleándose en este caso las cintillas obtenidas a partir de los flejes de Zircaloy-4.

En la Fig.50 aparece una familia de curvas típicas del comportamiento del Zircaloy-4 en ClNa 1N a temperatura ambiente. Se representó la densidad de corriente, definida sobre la base del área inicial de las probetas, en función del tiempo tomando como parámetro el potencial aplicado. Corresponden a una velocidad de deformación inicial de $9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y se observa un comportamiento cualitativamente similar al del Circonio con velocidades de tracción algo superiores.

Se observa la existencia de un potencial crítico a partir del cual la densidad de corriente, a medida que se produce la tracción, aumenta en varios órdenes con respecto a lo que sucede con potenciales inferiores. El valor de dicho potencial es 0,33 V y no difiere más que en 10 mV del potencial de picado hallado en las determinaciones intensiostáticas, estando por lo tanto comprendido en el rango de fluctuación que presentaba el potencial estacionario para dichos ensayos.

En la Fig.51 puede observarse la representación de la densidad de corriente correspondiente a una deformación del 9 % en función del potencial, donde se evidencia aún más claramente la diferencia de comportamiento entre la zona pasiva y la de picado. Respecto a las densidades de corriente superiores a $8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ resultan válidas las mismas consideraciones que se desarrollaron en la Sección 2.2.1 acerca de la influencia de la resistencia de polarización.

Las probetas ensayadas fueron observadas con el microscopio óptico, confirmando que en la zona pasiva no había ninguna señal de ataque. Por otra parte aquellas ensayadas con potenciales iguales o superiores al potencial de picado presentaban un ataque localizado en los límites de granos, que a medida que el potencial era más positivo tendía a ramificarse, penetrando además y extendiéndose en los granos según ciertas orientaciones preferenciales. Dicha morfología del ataque, se analizará en detalle en la Sección 4.2.4 de este Capítulo.

3.4 Determinaciones en especímenes cargados con Hidrógeno

Se trató de establecer si la presencia de Hidrógeno en la aleación introducía alguna modificación en el potencial de picado o en la morfología del ataque cuando se la ensayaba en ClNa 1N.

Con ese objeto las probetas de Zircaloy-4 sometidas al tratamiento térmico habitual y decapadas en la solución fluo-nítrica fueron electrolizadas en solución acuosa de SO_4H_2 0,05 M, a una temperatura de 80°C con una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 hasta formar una capa superficial de hidruro de aproximadamente 8μ de espesor. Como ánodo de la celda de polarización se empleó un electrodo cilíndrico de Platino.

Las probetas así cargadas fueron ensayadas en solución acuosa de ClNa 1N, en dos condiciones distintas. En la primera se operó con las mismas tal como fueron cargadas superficialmente con Hidrógeno después de la electrolisis. En la segunda, después del tratamiento anterior se favoreció la difusión del Hidrógeno superficial en el seno de las probetas mediante un tratamiento de homogeneización en un vacío de 10^{-4} mmHg a 400°C durante 4 horas y se las dejó enfriar lentamente a fin de favorecer la precipitación preferencial de los hidruros en los límites de grano, tal como se puede observar en la Fig.52. En este último caso aunque la distribución macroscópica en volumen es homogénea y no está concentrada en la superficie, la precipitación del hidruro resulta muy localizada

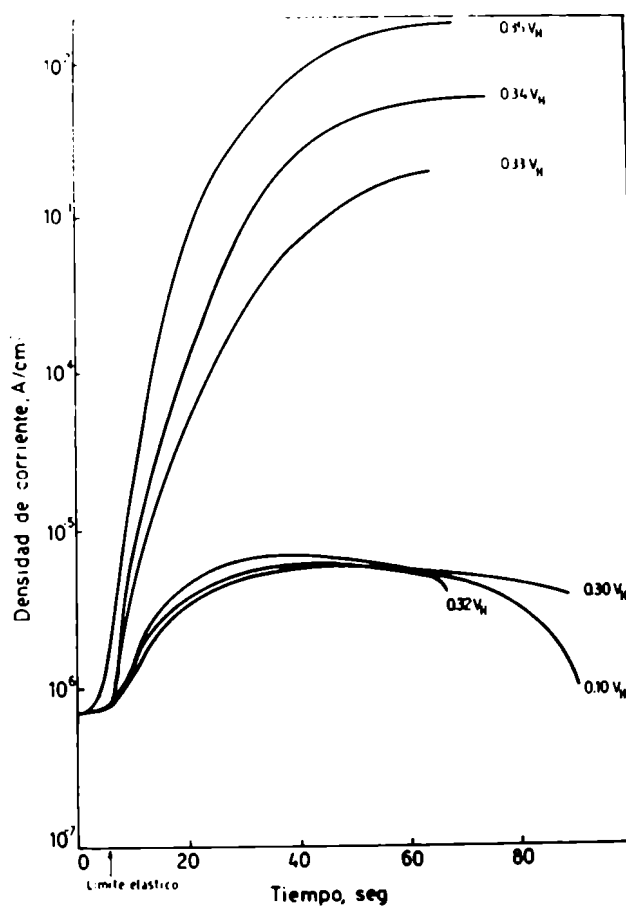


Fig.50. Densidad de corriente en función del tiempo, con diferentes potenciales. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹.

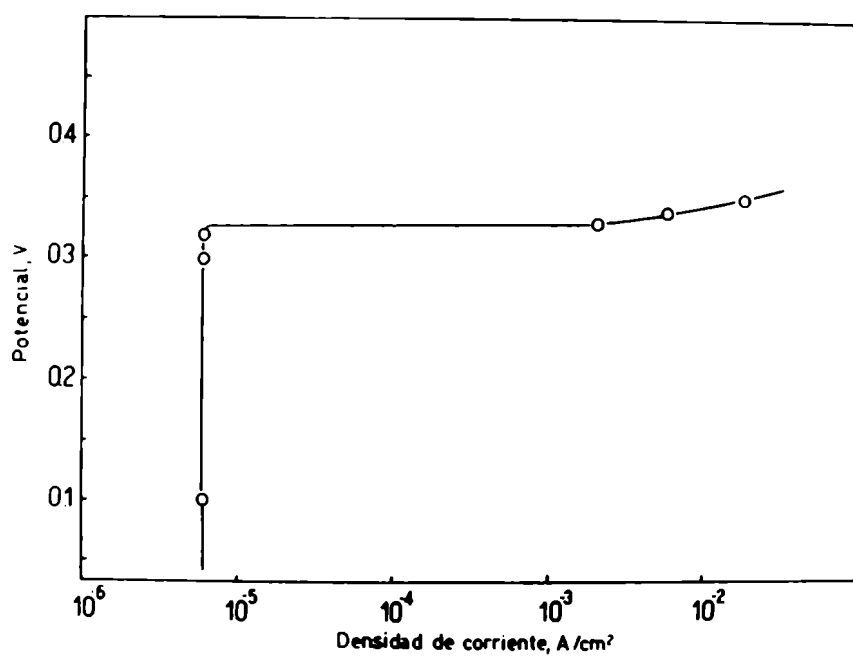


Fig.51. Densidad de corriente estacionaria en función del potencial, con $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

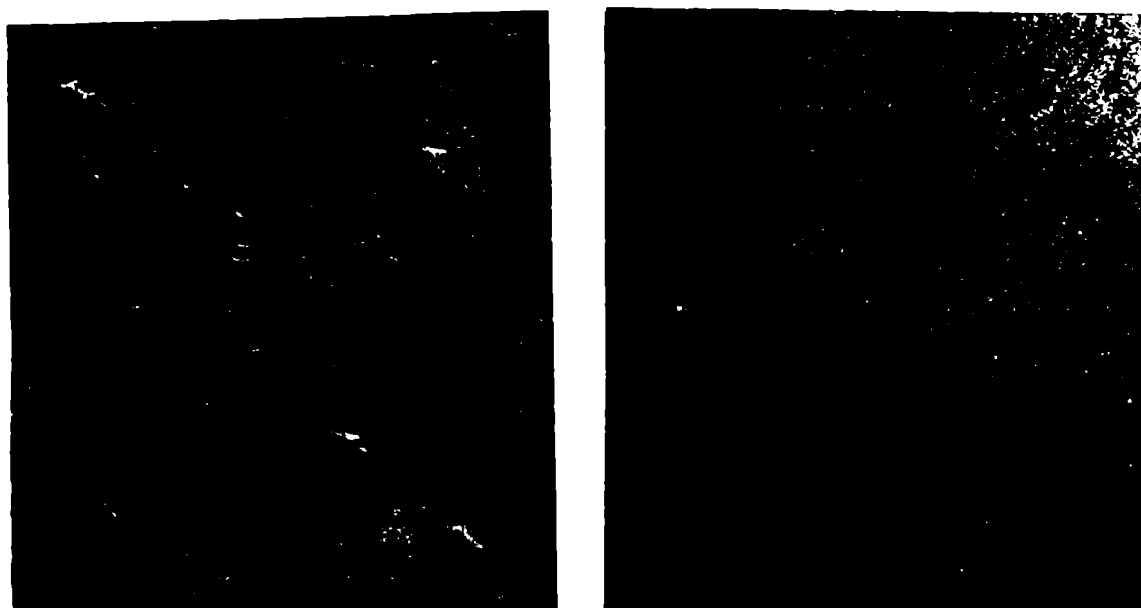


Fig.52. Precipitación preferencial de hidruros en límites de grano del Zircaloy-4 con un contenido de Hidrógeno de 250 ppm. a) Imagen obtenida en el microscopio óptico con luz polarizada para revelar los granos. b) Imagen obtenida en el microscopio óptico después de un tratamiento de pulido y ataque para revelar la precipitación de los hidruros.

en los límites de grano. El contenido de hidrógeno en las diversas probetas ensayadas oscilaba entre 250 y 350 ppm.

En ambas condiciones se observó que el potencial de picado, determinado aplicando una densidad de corriente constante de 1×10^{-3} A/cm² coincidía con el valor hallado cuando la aleación no contenía Hidrógeno o sea que es de 0,34 V.

Tampoco el potencial de corrosión que se observaba en las diferentes experiencias efectuadas en soluciones desgasadas presentaba diferencias sensibles con respecto a los ensayos en probetas que no contenían Hidrógeno.

Por otra parte, la morfología del ataque era similar, a la observada cuando el Hidrógeno no se halla presente. La diferente distribución de éste en las probetas cargadas tampoco originaba diferencias en la morfología, especialmente cuando las picaduras tenían un cierto desarrollo. En las Figs.53 y 54 se pueden observar dos ejemplos de las mismas.

3.5 Curvas de carga anódicas

Para estudiar el picado del Zicarloy-4 en soluciones acuosas neutras de ClNa se realizaron experiencias cronopotenciométricas, a fin de observar los transitorios de potencial asociados con la aplicación de un escalón de corriente anódica.

El potencial, después de un transitorio inicial, se aproxima lentamente al potencial de picado. Dicho transitorio depende de la densidad de corriente aplicada, de la concentración de la solución, de la presencia de un tampón en el medio y del estado inicial del electrodo (tratamiento de acabado superficial, preanodizado, existencia previa de picaduras, etc.).

En la Fig.55 se observa un oscilograma que muestra el comportamiento típico. A partir del potencial de corrosión y luego de un ascenso muy rápido del potencial que abarca algunos milisegundos, continúa aunque más lentamente dicho ascenso, también en forma lineal a través del tiempo. Transcurrido un lapso del orden de los segundos el potencial decae rápidamente para luego tender a estabilizarse lentamente, hasta alcanzar con tiempos prolongados (decenas de minutos a horas) el potencial de picado.

3.5.1 Ensayos con soluciones de ClNa

Con el objeto de estudiar algunas de las variables antes mencionadas se hicieron experiencias con especímenes electropulidos en soluciones sin desgasar de ClNa 1 N a temperatura ambiente. Las curvas correspondientes a tres densidades de corriente aparecen en la Fig.56. A ellas se superpusieron las curvas obtenidas con las mismas densidades de corriente empleando solución acuosa neutra de SO_4Na_2 1N. Se conoce que en este electrolito el Circonio no presenta picado, sino el crecimiento continuo de una película de óxido con una eficiencia unitaria siempre que no se supere el potencial en el cual se produce el desprendimiento de oxígeno⁽¹¹⁶⁾.

Para las tres densidades de corriente en cada curva pueden ser definidas claramente cuatro zonas con parámetros que las caracterizan:

- 1) El rápido ascenso inicial del potencial está asociado a la carga de la doble capa, cuyo tiempo característico está dado por:

$$\tau_D = \frac{C_D \cdot \Delta E}{i} \quad (2.II)$$

siendo τ_D el tiempo de carga, C_D la capacidad específica de la doble capa, ΔE la variación de potencial e i la densidad de corriente aplicada.

La capacidad de la doble capa es del orden de algunos $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para una superficie cubierta inicialmente con una película de óxido como en este caso⁽¹⁶³⁾. Estimándola a partir de la pendiente inicial se obtuvo $\sim 9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

- 2) La zona siguiente corresponde al crecimiento de la película de óxido, como lo evidencia la comparación con el comportamiento en SO_4Na_2 . El ascenso del potencial es lineal a través del tiempo y la pendiente depende de la densidad de corriente. El parámetro característico de esta etapa es el campo eléctrico que determina -por un mecanismo de conducción iónica- el espesamiento de la película de óxido⁽¹⁶⁴⁾.

El valor del campo eléctrico está definido por:

$$\phi = \frac{\psi - \psi'}{d} = \frac{\Delta E}{d - d_0} \quad (2.III)$$

siendo ϕ el campo eléctrico, ψ el potencial del óxido en la interfase

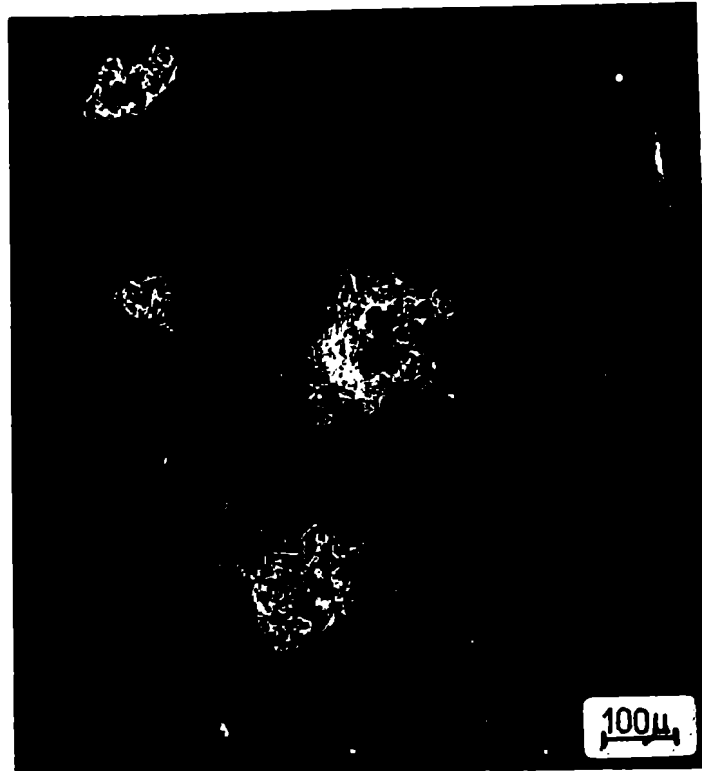


Fig.53. Picaduras del Zircaloy-4 con un contenido de Hidrógeno de 250 ppm precipitado en los límites de grano, en solución de ClNa 1N, $i = 1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.54. Picadura del Zircaloy-4 con un contenido de Hidrógeno de 250 ppm precipitado en los límites de grano, en solución de ClNa 1N, $i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

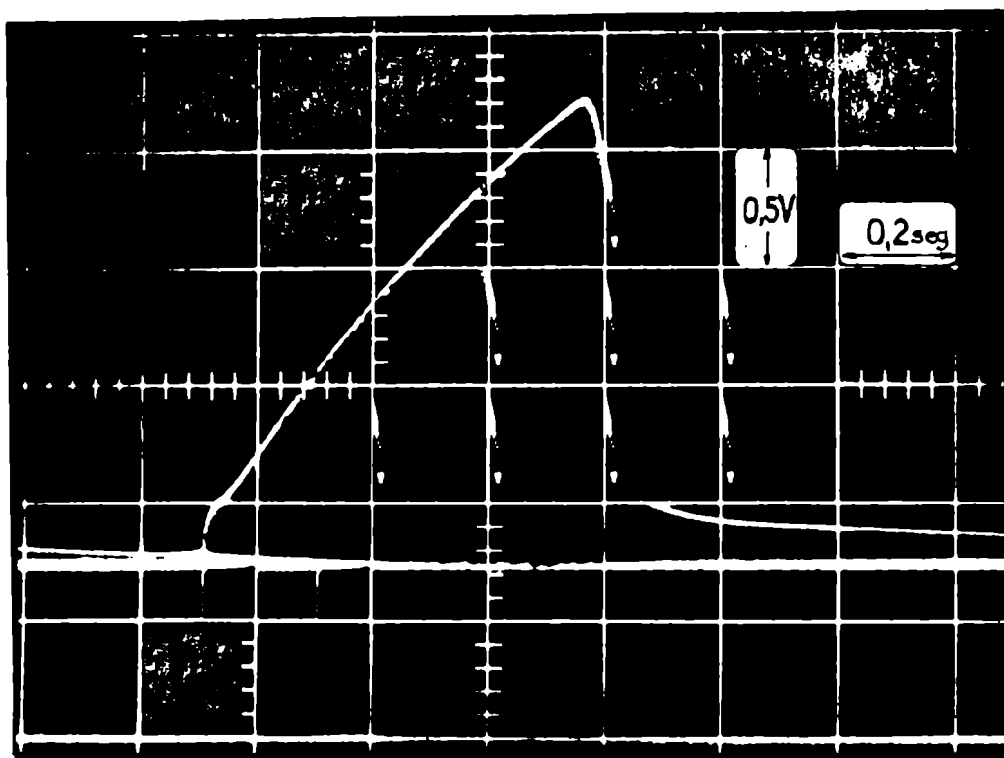


Fig.55. Oscilograma que representa la variación del potencial con el tiempo correspondiente a la aplicación de un escalón de corriente anódica de 10 mA/cm^2 . Zircaloy-4 en $\text{ClNa } 1\text{N}$.

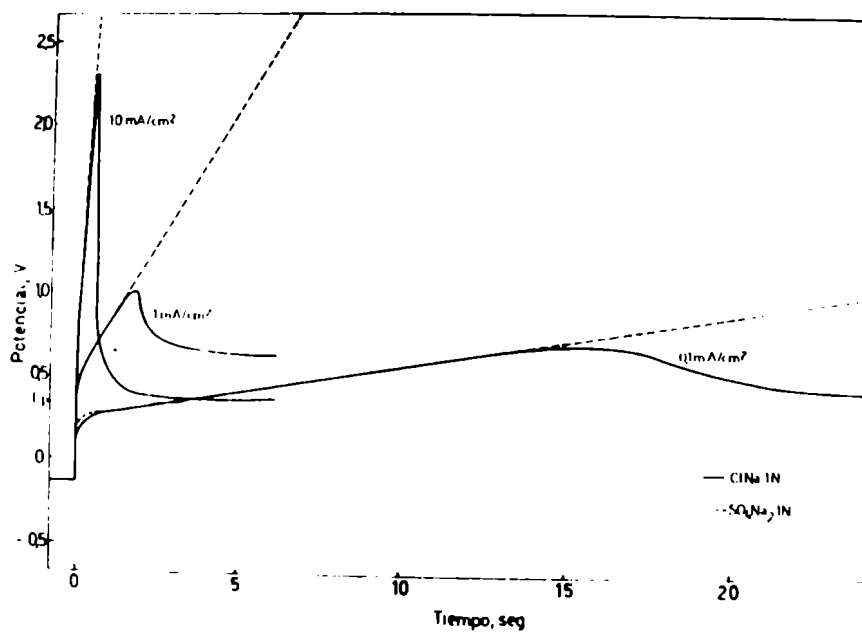


Fig.56. Potencial en función del tiempo, con diferentes densidades de corriente. Zircaloy-4 en $\text{ClNa } 1\text{N}$ y en $\text{SO}_4\text{Na}_2 \text{ } 1\text{N}$.

metal-óxido, ψ' el potencial del mismo en la interfase óxido-solución, d el espesor de la película de óxido y ΔE la variación de potencial asociada al crecimiento del óxido desde el espesor inicial d_0 al espesor d .

Considerando que la densidad de corriente de disolución de la película de óxido corresponde a la densidad de corriente en la zona pasiva o sea que es del orden de 10^{-7} A/cm² y por lo tanto despreciable frente a la densidad de corriente aplicada, se obtiene aplicando las leyes de Faraday

$$d - d_0 = \frac{M \cdot i \cdot t}{f \cdot z F \delta} \quad (2.IV)$$

siendo M el peso molecular del óxido, i la densidad de corriente aplicada que es igual a la densidad de corriente iónica, t el tiempo, z el número de electrones que intervienen en la formación de un equivalente gramo del óxido, F la constante de Faraday, f un factor de rugosidad y δ la densidad del óxido.

De (2.III) y 2.IV) se obtiene:

$$\Delta E = \frac{\phi M i t}{f z F \delta} \quad (2.V)$$

La expresión (2.IV) muestra que el crecimiento de un óxido con una pequeña velocidad de disolución, como es el caso del ZrO_2 , sigue una ley de crecimiento lineal a través del tiempo y lo mismo sucede con el potencial, según (2.V), dependiendo la pendiente de la densidad de corriente aplicada y del valor del campo eléctrico.

Representando el potencial en función de la cantidad de electricidad que ha circulado, como se hace en la Fig.57, la pendiente es similar para las tres densidades de corrientes ensayadas. Esto muestra que el campo eléctrico tiene en magnitud un orden igual para las tres densidades de corriente aplicadas, que a su vez difieren en más de un orden, lo que confirma que se trata de un campo eléctrico alto.

Empleando la ecuación (2.V) se puede calcular el valor del campo eléctrico. El peso molecular del óxido es 123,22, siendo $z = 4$. Las magnitudes más difíciles de definir son el factor de rugosidad f y la den

sidad del óxido. Como factor de rugosidad se tomó 1 al ser especímenes electropulidos, teniendo en cuenta que para especímenes sometidos a pulido químico otros autores⁽¹¹⁶⁾ obtuvieron $f = 1,2$ usando métodos de adsorción mediante el empleo de Kriptón. Para la densidad del óxido se tomó $5,7 \text{ g/cm}^3$ de acuerdo con Charlesby⁽¹⁰⁹⁾ y Adams y col.⁽¹¹⁵⁾ aunque este valor puede estar afectado por un error considerable si se tiene en cuenta que se refiere a la densidad en volumen del óxido y no a un dato correspondiente a una película superficial.

Con las mencionadas limitaciones se calcularon tres valores del campo eléctrico, correspondientes a las tres densidades de corriente y que son las que aparecen en la Tabla siguiente

TABLA V

$i (\text{mA/cm}^2)$	$\phi (\text{V/cm})$
10	$6,4 \times 10^6$
1	$5,9 \times 10^6$
0,1	$5,4 \times 10^6$

Los valores obtenidos para el campo eléctrico implican un crecimiento del óxido por un mecanismo de conducción iónica a razón de aproximadamente 18 Å/V . No existe ninguna diferencia entre el comportamiento observado en ClNa y el que presenta el Zircaloy-4 en SO_4Na_2 .

En las curvas de la Fig.57 se puede observar, en la parte inicial de la zona correspondiente al crecimiento del óxido, la existencia de un pequeño sobrepotencial asociado probablemente con la nucleación del mismo óxido como requerimiento para continuar su crecimiento a partir del espesor estable alcanzado al potencial de corrosión, que para Circonio en soluciones de borato de amonio se estima en alrededor de $45 \text{ Å}^{(115)}$. En la sección 1.2.2 del Capítulo 3 se lo evaluará de acuerdo a las condiciones empleadas con el Zircaloy-4.

En las curvas obtenidas con SO_4Na_2 1N se observa una desviación de la linealidad cuando el potencial se aproxima a 3 V. Probablemente la misma está asociada a que una fracción cada vez mayor de la corriente aplicada es consumida en la reacción de formación de Oxígeno.

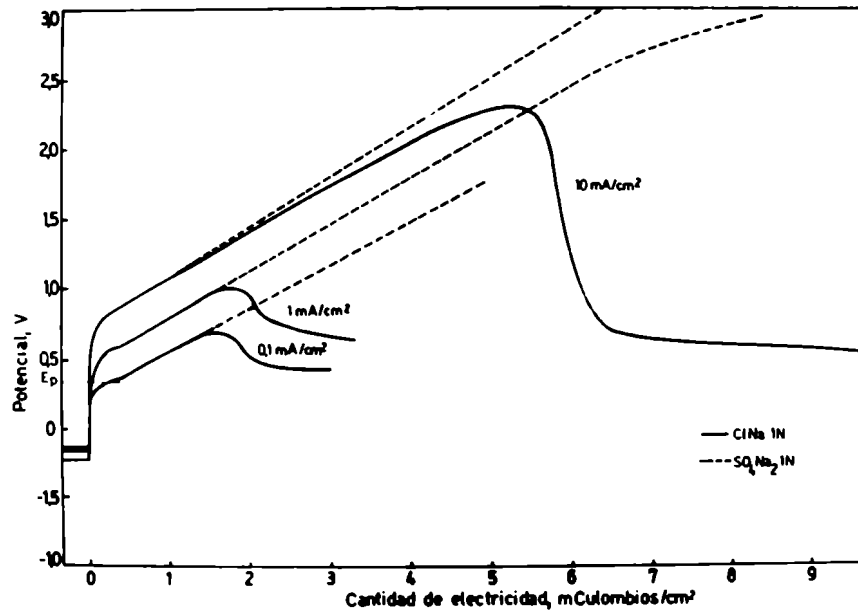


Fig. 57. Potencial en función de la cantidad de electricidad que ha circulado, con diferentes densidades de corriente. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en SO₄Na₂ 1N.

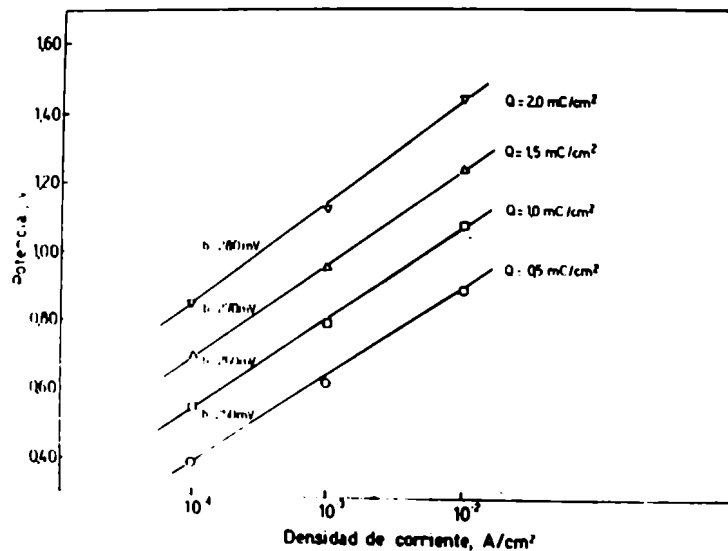


Fig. 58. Potencial en función de la densidad de corriente, para diferentes cantidades de electricidad durante la etapa de crecimiento de la película de óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N. (o en SO₄Na₂ 1N).

Por otra parte, como se observa en la Fig.58, para diferentes valores de la cantidad de electricidad que ha circulado, es decir para diferentes espesores de la película pasivante, el incremento del potencial con el aumento de la densidad de corriente cumple la ecuación de Tafel.

$$E = a + b \log i \quad (2.VI)$$

Se observa que aumenta ligeramente con el espesor de la película, hecho asociado con el aumento del campo eléctrico a través del óxido, al aumentar la densidad de corriente.

- 3) Analizando la tercera zona de las curvas potencial/tiempo, Fig.56, se advierte que el tiempo que transcurre hasta alcanzar el valor máximo de potencial es característico para la iniciación del picado. El descenso brusco de potencial está asociado a la ruptura de la pasividad, con la consiguiente iniciación del ataque localizado. Cabe aclarar que las curvas representadas son curvas típicas, ya que si bien la zona de crecimiento del óxido, donde se observa la relación lineal del potencial con respecto al tiempo, es totalmente reproducible en diferentes experiencias realizadas en las mismas condiciones, no sucede lo mismo con la zona donde se produce el decaimiento del potencial. Se observan ciertas diferencias que se manifiestan en un mayor o menor aplanamiento del máximo en las curvas y en una relativa dispersión del tiempo de inducción requerido para iniciar el picado.

Como se observó en la Fig.57, dicho tiempo depende de la densidad de corriente, siendo mayor cuanto menor es la misma. Teniendo en cuenta que

$$Q_{ind} = i \tau_{ind} \quad (2.VII)$$

siendo Q_{ind} la carga necesaria para iniciar el picado y τ_{ind} el tiempo requerido, se puede representar en escala logarítmica los valores promedios de los tiempos de inducción obtenidos sobre la base de tres o cuatro experiencias, con su correspondiente dispersión, en función del logaritmo de la densidad de corriente. Como se observa en la Fig.59 se obtiene una relación lineal para las densidades de corriente más bajas

considerando la condición de pendiente unitaria que surge de la ecuación (2.VII). Resulta así un valor de $Q_{ind} = 2,0 \text{ mC/cm}^2$. Como ya se evidenciaba en la Fig.57 hay una desviación importante para 10 mA/cm^2 , pues $Q_{ind} \approx 5 \text{ mC/cm}^2$. De todos modos es posible observar en la misma figura el progresivo apartamiento de la curva normal de crecimiento del óxido que se revela a partir de aproximadamente 2 mC/cm^2 , probablemente debido a que la iniciación del picado ya comienza a competir con el crecimiento del óxido. Asimismo, con esta densidad de corriente el decaimiento del potencial, una vez alcanzado el máximo, es mucho más acentuado que en los otros casos.

- 4) En la última zona, una vez producido el descenso rápido del potencial que abarca a lo sumo algunos segundos con la densidad de corriente más baja, la velocidad de decaimiento del potencial se atenúa notablemente y sólo para tiempos prolongados de exposición tiende a alcanzar el valor estacionario del potencial de picado.

Con la más baja densidad de corriente empleada, $0,1 \text{ mA/cm}^2$ se observa una oscilación permanente del potencial alrededor del valor estacionario del potencial de picado, como fué mencionado en la Sección 3.2 de este capítulo.

Empleando una misma densidad de corriente, 1 mA/cm^2 se estudió la influencia de diferentes concentraciones de ClNa sobre las curvas de carga anódicas. Como se observa en la Fig.60 el comportamiento en $\text{ClNa } 1\text{N}$ y en $\text{ClNa } 0,1\text{N}$ es aproximadamente similar, tanto para el valor del campo eléctrico a través del cual se produce el espesamiento del óxido, como del tiempo de inducción o de la carga requerida para iniciar el picado. La única diferencia reside en el ascenso de potencial asociado a la carga de la doble capa y en un incremento relativamente mayor del sobrepotencial asociado a la nucleación del óxido. En cambio con $\text{ClNa } 0,01 \text{ N}$, aunque el comportamiento en términos cualitativos es el mismo, difieren sensiblemente los parámetros característicos. Los potenciales de picado que finalmente se alcanzan con las tres concentraciones empleadas aparecen representados en el gráfico y son de $0,41 \text{ V}$ con $\text{ClNa } 0,1 \text{ N}$ y de $0,46 \text{ V}$ con $\text{ClNa } 0,01 \text{ N}$, siendo de $0,34 \text{ V}$ con $\text{ClNa } 1 \text{ N}$, como ya se señaló en la Sección 3.2.

Si se representan los valores de los potenciales de picado en función

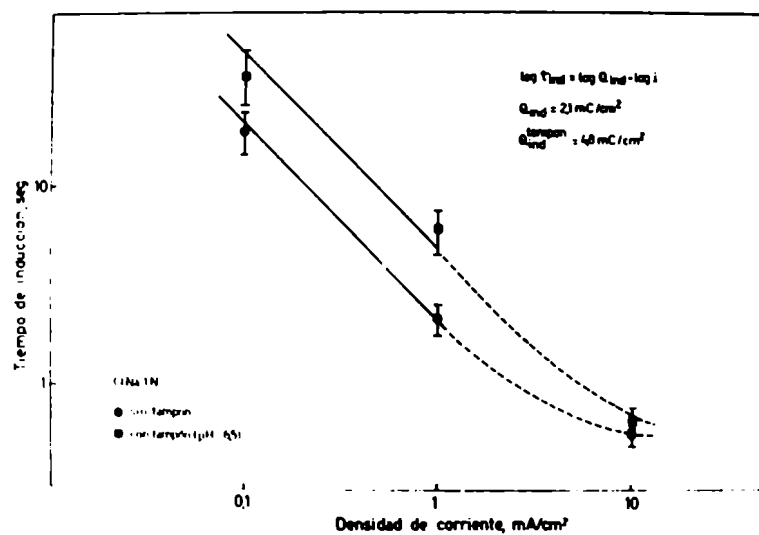


Fig. 59. Tiempo de inducción del picado en función de la densidad de corriente. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en ClNa 1N tamponado con fosfatos (pH = 6,5).

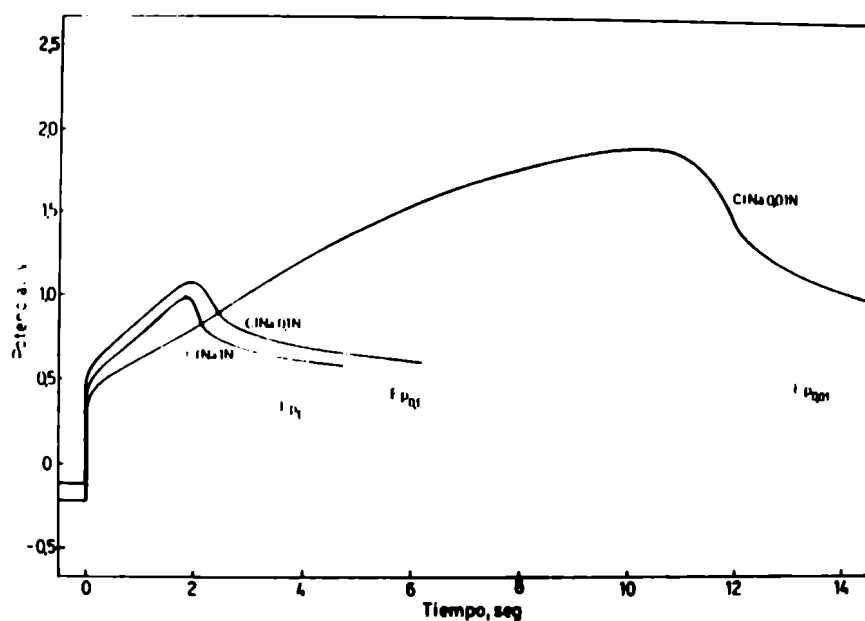


Fig. 60. Potencial en función del tiempo, con $i = 1 \text{ mA/cm}^2$. Zircaloy-4 en ClNa 1N, ClNa 0,1N y ClNa 0,01N (Se indica el potencial de picado en dichas soluciones).

del logaritmo de la concentración del ión cloruro se obtiene, como puede observarse en la Fig.61, una recta con una pendiente de aproximadamente 60 mV que responde a la ecuación

$$E_p = 0,34 - 0,059 \log (Cl^-) \quad (2.VIII)$$

Con fines de comparación se han representado en el mismo gráfico los valores del potencial de picado hallados por otros autores para Circonio en soluciones de $ClH^{(122)}$ y también de Circonio y de dos de sus aleaciones con Estaño, ambas también con 0,08% de Hierro, pero en soluciones neutras de $ClK^{(121)}$.

3.5.2 Ensayos con soluciones tamponadas de $ClNa$

Se estudió la influencia de un tampón de $PO_4H^-/PO_4H_2^-$ ($pH = 6,6$) en soluciones de $ClNa$ 1N empleando tres densidades de corriente. Los resultados obtenidos aparecen en las Figs.62, 63 y 64, donde se puede observar también el comportamiento en ausencia del tampón.

Se evidencian algunas diferencias que se deben destacar. El ascenso lineal del potencial a través del tiempo asociado al crecimiento del óxido se produce prácticamente con la misma pendiente, pero a partir de un potencial inferior. También es más evidente en las soluciones tamponadas el sobrepotencial requerido para nuclear el óxido. Pero el hecho más notorio desde el punto de vista del picado es el aumento sustancial del tiempo de inducción tanto para $0,1 \text{ mA/cm}^2$ como para 1 mA/cm^2 . En cambio, para 10 mA/cm^2 la influencia del tampón es muy pequeña.

Observando la Fig.59 se puede comprobar que lo anterior se traduce en un aumento correspondiente de la carga requerida para iniciar el picado, $Q_{ind}^{tampón} = 4,8 \text{ mC/cm}^2$, que así duplica en las soluciones tamponadas el valor hallado en las soluciones sin tampón. La desviación que se observa para 10 mA/cm^2 en la solución sin tampón con respecto a las densidades de corriente más bajas aparece relacionada con la ausencia de un efecto notorio del tampón con dicha densidad de corriente.

Con respecto al valor del potencial de picado se observó que el tampón no lo modificaba, lo cual coincide con los resultados obtenidos con Circonio (Sección 2.2.2).

4. CORROSION BAJO TENSIONES DEL Zircaloy-4 en ClNa 1N

4.1 Ensayos de tracción bajo la acción de una carga constante

4.1.1 Determinación de tiempos de fractura

Como método para evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones se determinó la influencia que tiene el potencial de electrodo que se aplica a la aleación sobre los tiempos de fractura. En cada ensayo se mantuvo el material a un potencial controlado potenciostáticamente, sometiéndolo simultáneamente a un esfuerzo de tracción igual al 80% del límite de fluencia mediante la aplicación de una carga constante.

Estos ensayos se efectuaron en solución de ClNa 1N sin desgazar y a temperatura ambiente. Una vez alcanzado un potencial de corrosión estable, en general próximo a -0,5 V, se aplicó durante dos horas un potencial correspondiente al rango de pasividad (-0,15 V) a fin de obtener reproducibilidad en la formación de la película pasivante. Se aplicó luego el potencial de interés y simultáneamente la carga, computándose el tiempo a partir de ese instante.

Se registró la variación de la corriente a través del tiempo. Con uno de los potenciales ensayados, dicha representación se puede observar en la Fig.65. A partir del instante en que se aplica la carga se produce un pronunciado ascenso de la corriente que no se alcanza a percibir en el gráfico, haciéndose menor luego y que posteriormente al cabo de aproximadamente un minuto y medio da lugar a un incremento lineal a través del tiempo que se mantiene hasta la rotura final. En ese instante se observa un ascenso brusco seguido de un descenso inmediato. Excepto con el potencial de picado con el cual se evidencian oscilaciones de corriente durante el desarrollo del ensayo, aunque se mantiene en promedio el ascenso lineal, las curvas no presentan ninguna discontinuidad. En el rango de potenciales en que el material no se fractura, el valor de la densidad de corriente después del ascenso inicial se mantuvo prácticamente constante alrededor de 4×10^{-6} A/cm².

Al representar el tiempo de fractura en función del potencial aplicado se obtuvo el gráfico de la Fig.66. Se puede observar que para potenciales iguales e inferiores a 0,30 V no se produjo la fractura de las probetas. Luego de casi cinco días de exposición. En cambio para potenciales iguales y superiores a 0,33 V las probetas se fracturaron en menos de una hora, disminuyendo el tiempo de fractura a pocos minutos a medida que se aplicaron potenciales más positivos.

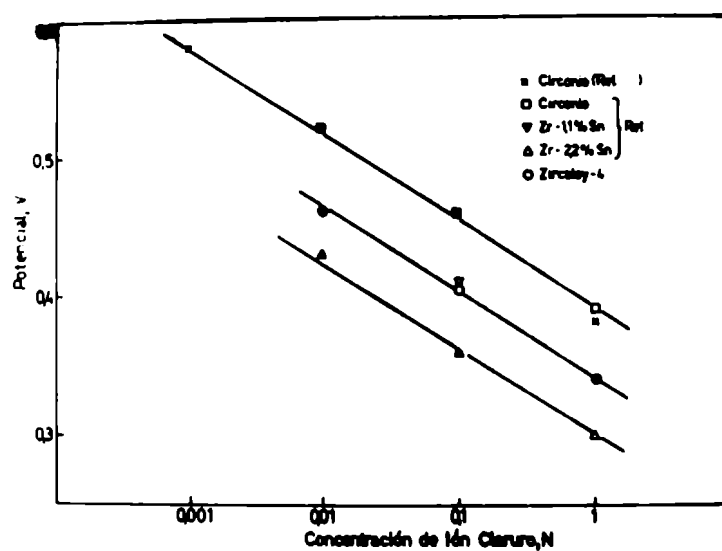


Fig. 61. Potencial de picado del Circonio, del Zircaloy-4 y de aleaciones Zr-xSn en función de la concentración de iones cloruro.

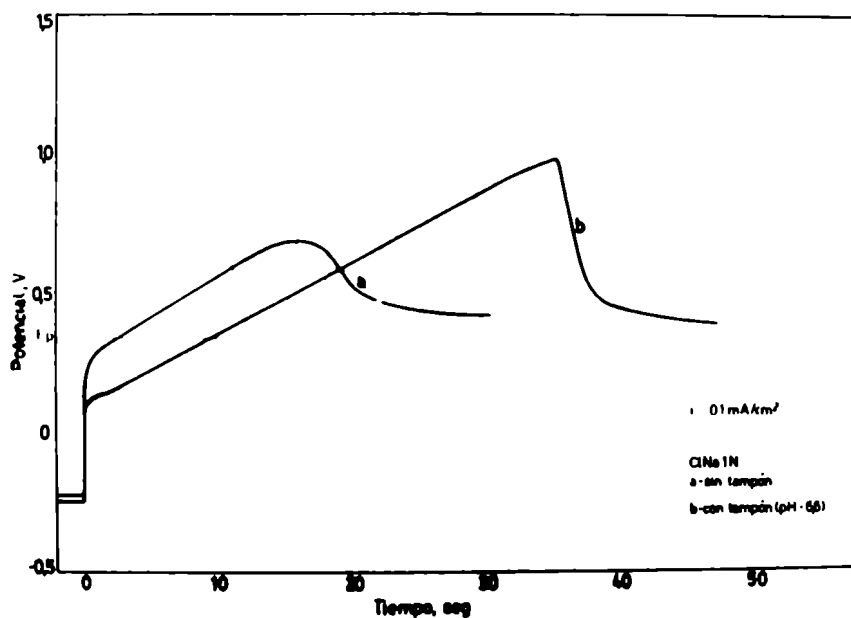


Fig. 62. Potencial en función del tiempo, con $i = 0,1 \text{ mA/cm}^2$. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en ClNa 1N tamponado con fosfatos ($\text{pH} = 6,5$).

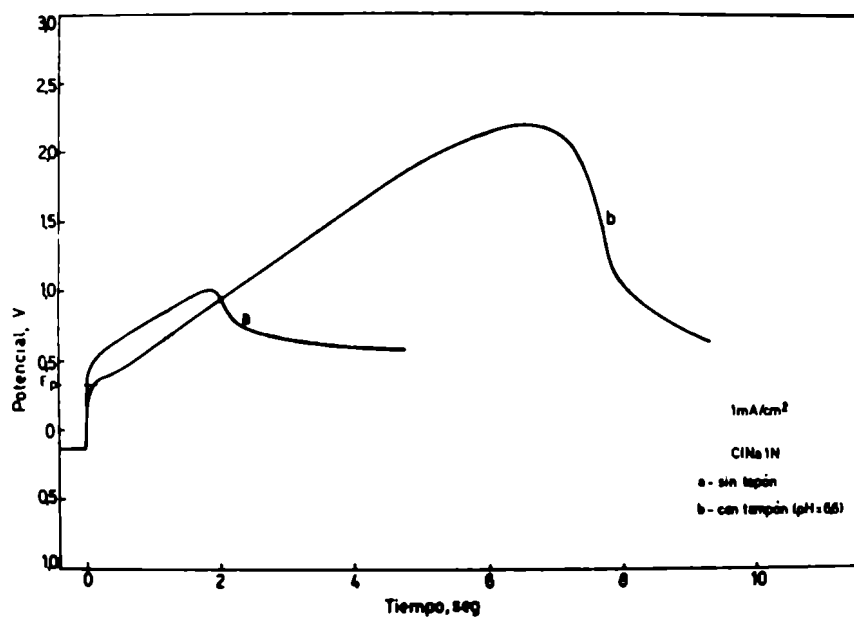


Fig.63. Potencial en función del tiempo, con $i = 1 \text{ mA/cm}^2$. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en ClNa 1N tamponado con fosfatos (pH = 6,5).

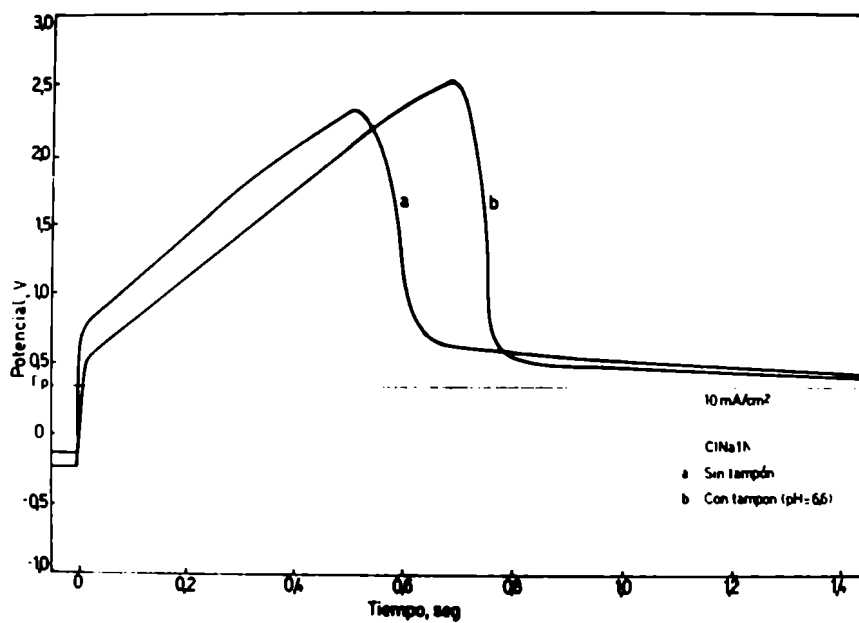


Fig.64. Potencial en función del tiempo, con $i = 10 \text{ mA/cm}^2$. Zircaloy-4 en ClNa 1N y en ClNa 1N tamponado con fosfatos (pH = 6,5).

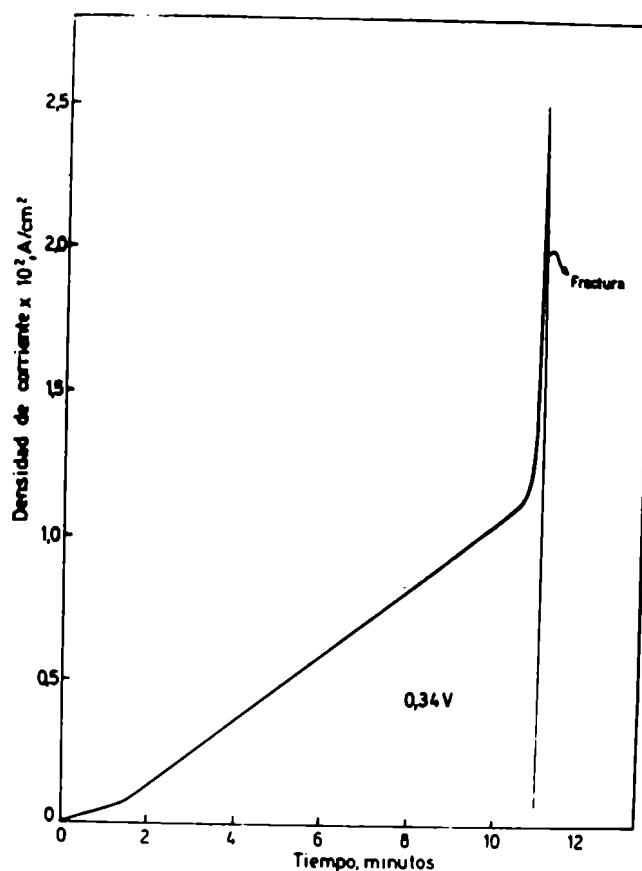


Fig. 65. Densidad de corriente en función del tiempo, con $E = 0,34$ V. Zircaloy-4 traccionado con $\sigma = 0,8 \sigma_f$ en ClNa 1N.

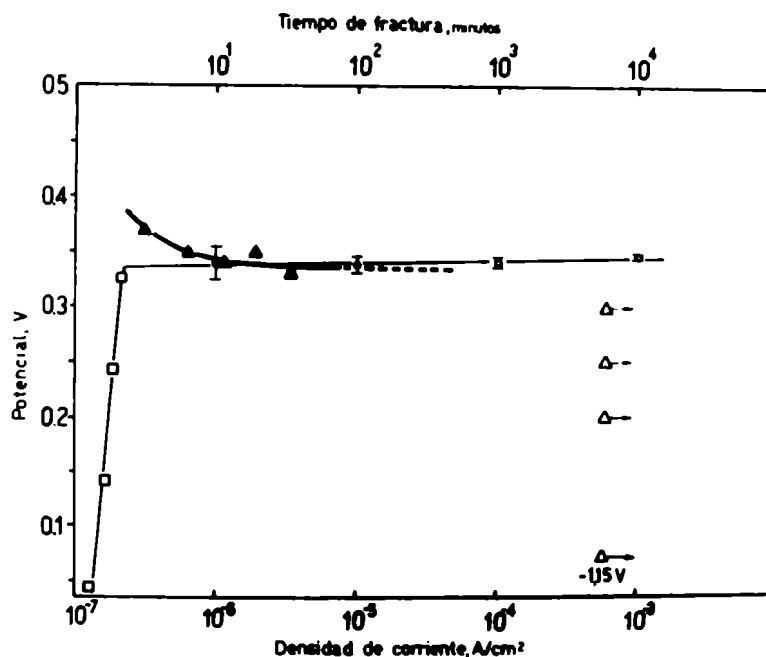


Fig. 66. Influencia del potencial sobre el tiempo de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\sigma = 0,8 \sigma_f$ en ClNa 1N (▲ Fractura, Δ Sin fractura) y curva de polarización anódica del Zircaloy-4 en ClNa 1N (□ Datos potenciales, o Datos intensiostáticos).

Además, con un potencial del rango catódico $-1,15$ V tampoco se produjo la fractura de las probetas después de cinco días de exposición al medio corrosivo. La densidad de corriente catódica se mantenía aproximadamente igual a $2,0 \times 10^{-5}$ A/cm².

Con el objeto de correlacionar estos resultados con el comportamiento anódico del Zircaloy-4 en solución de ClNa 1N, cuando la aleación no se halla sometida a un esfuerzo mecánico de tracción, se superpuso una curva de polarización anódica construida a partir de los ensayos potencioestáticos e intensioestáticos con la curva de tiempos de fractura/potencial como se observa en la Fig. 66. Se comprueba que el Zircaloy-4 es susceptible a la corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas de cloruros sólo para potenciales iguales o superiores al potencial de picado y es inmune en el rango de potenciales en que está pasivado, tanto para valores superiores al potencial de corrosión como inferiores o sea en la zona catódica.

4.1.2 Observaciones fractográficas

La topografía de las superficies de fractura se puede observar con bajo aumento en la Fig.67 obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido. De acuerdo con el modo de propagación de la fisura, se distinguen tres zonas: a) Zona de propagación intergranular, b) Zona de propagación transgranular; c) Zona de fractura dúctil. Las mismas se presentan sucesivamente en ese orden a medida que la fisura penetra en el material. En todos los casos el plano que corresponde aproximadamente a la superficie de fractura resultaba perpendicular a la dirección en la cual se ejercía la tensión. En la Fig.68 aparece esquematizado el mismo, indicando aproximadamente los límites correspondientes a las diferentes etapas de propagación, límites que en general, pese a cierta irregularidad, caen sobre una línea aproximadamente perpendicular a la dirección de propagación.

Empleando aumentos mayores se pueden revelar los aspectos más significativos de cada zona:

a) Zona de propagación intergranular: como se observa en la Fig.69 está caracterizada por la propagación de la fisura entre los granos. Aparecen como fenómenos secundarios cierta ramificación de la fisura principal apartándose de la superficie de fractura y el ataque selectivo de los granos adya-

centes a la fisura siguiendo ciertas direcciones o planos cristalinos, como se observa con más detalle en la Fig.70. Este tipo de ataque selectivo corresponde a la penetración en los granos que sigue al ataque intergranular, tal como fue observado en las probetas ensayadas a velocidad de tracción constante. Sección 4.2 de este Capítulo. A medida que la fisura se acerca a la zona de transición con el ulterior modo de propagación, Fig.71, el ataque de los granos se hace menos evidente, tal como lo muestra la Fig.72.

Es importante señalar que las observaciones efectuadas con el microscopio óptico, como también con el microscopio electrónico de barrido revelaron la ausencia de fisuras secundarias en las superficies laterales de las probetas de tracción, excepto de aquella que propagándose da lugar a la fractura.

b) Zona de propagación transgranular: es una región donde la fractura es típicamente transcristalina, como se observa en la Fig.75. Se nota cierta tendencia a la formación de facetas planas, aunque muy afectadas por la deformación plástica, Fig.76. La imagen de la Fig.73 constituye una excepción, aunque en algunos casos se nota cierto ataque superficial, Fig.74 .

c) Zona de fractura dúctil: Como se observa en la Fig.77 también está separada de la anterior por una zona de transición. Se caracteriza por la presencia de "dimples" (hoyuelos) Fig.78. Este tipo de fractura la presentan las aleaciones formadas por una matriz dúctil con partículas precipitadas, ya sean intermetálicos u otro tipo de compuestos que pueden clivar o separarse de la matriz en la interfase, por efecto del esfuerzo mecánico aplicado. La rotura se produce por la coalescencia de las microcavidades así originadas. Las fractografías de esta zona son similares a las que presenta el Zircaloy cuando se fractura en aire, como se evidencia en la Fig.79. Además haciendo una estimación aproximada del área que presenta características de fractura dúctil y que es prácticamente constante en todas las probetas ensayadas, se obtiene la sección efectiva que soporta toda la carga aplicada cuando la fisura alcanza el límite entre la zona transgranular y la zona dúctil. El área de fractura dúctil resultó aproximadamente igual al 70% de la sección inicial correspondiente al cuello de la probeta y concuerda con un error menor al 10% con lo que cabría esperar de acuerdo con el siguiente cálculo:

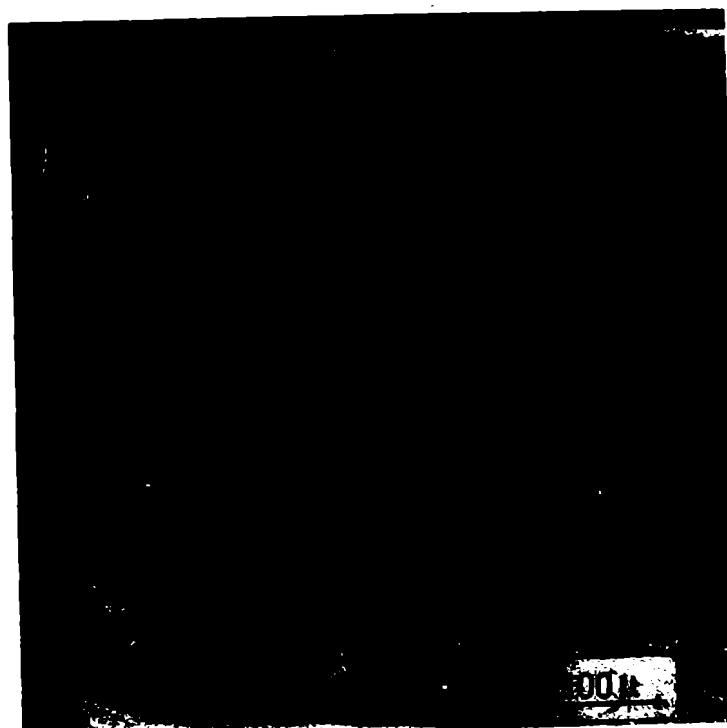


Fig.67. Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\sigma = 0,8 \sigma_f$ en ClNa 1N y con $E = 0,35$ V. Imagen obtenida con MEB.

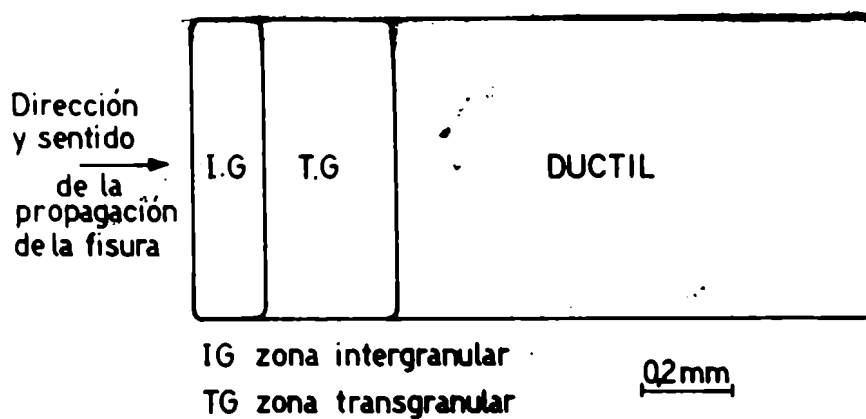


Fig.68. Esquema de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\sigma = 0,8 \sigma_f$ en ClNa 1N con diferentes potenciales igual o superiores al de picado.



Fig.69. Fractografía de la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,35$
V. Imagen obtenida con MEB.

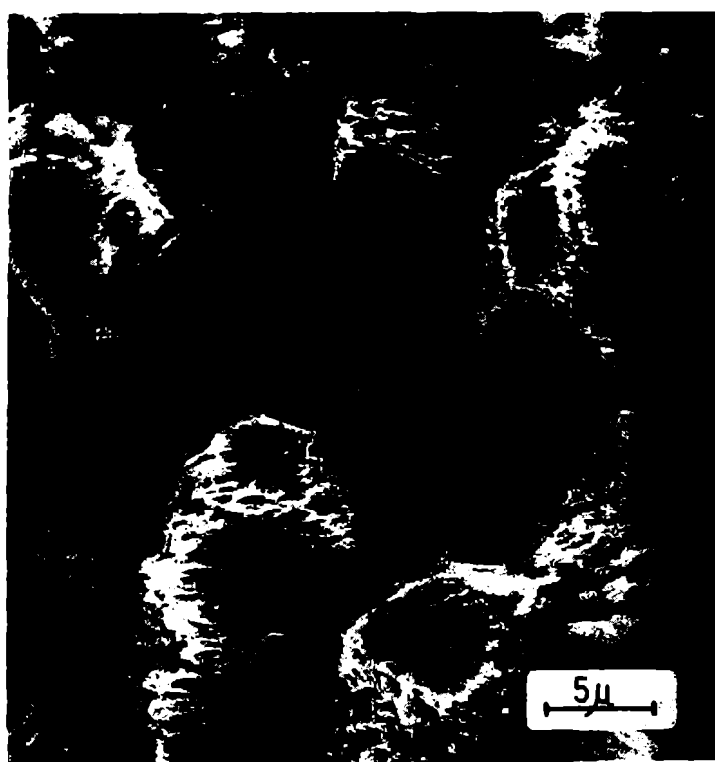


Fig.70. Fractografía de la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,35$
V. Imagen obtenida con MEB.



Fig.71. Fractografía de la zona de transición intergranular-transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,33$ V. Imagen obtenida con MEB.

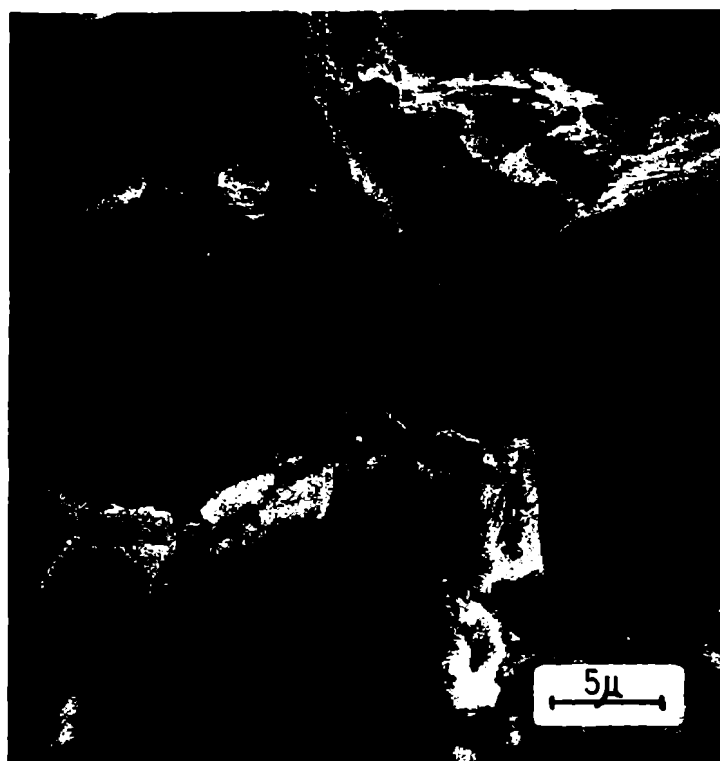


Fig.72. Fractografía de la zona intergranular, próxima al comienzo de la propagación transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,33$ V. Imagen obtenida con MEB.

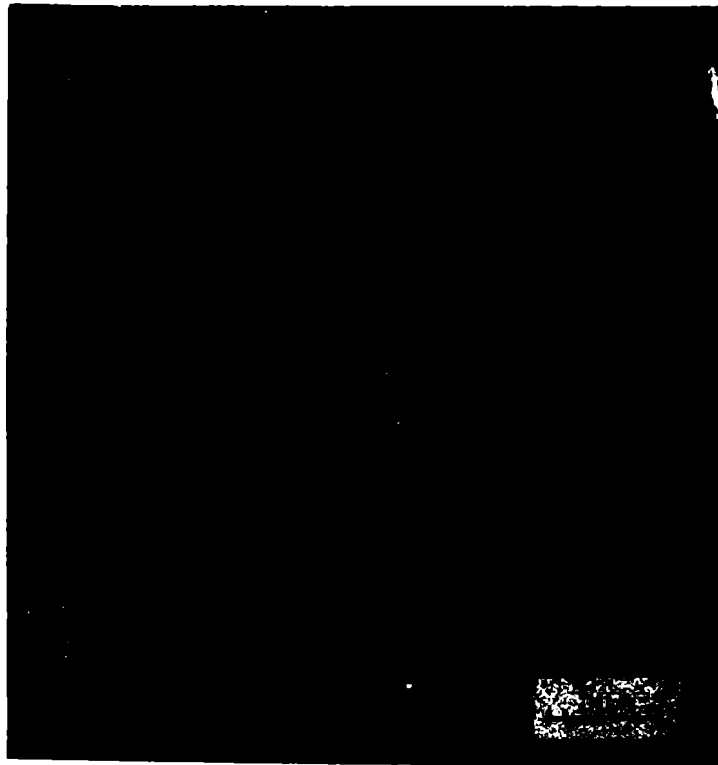


Fig.73. Iniciación intergranular de una fisura secundaria. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,35$ V. La flecha indica la dirección de tracción. Imagen obtenida con MEB.



Fig.74. Ataque superficial, intergranular y extendido transgranularmente, en Zircaloy-4 traccionado con $\sigma = 0,8 \sigma_f$ en ClNa 1N. $E = 0,37$ V. La flecha indica la dirección de tracción. Imagen obtenida con MEB.

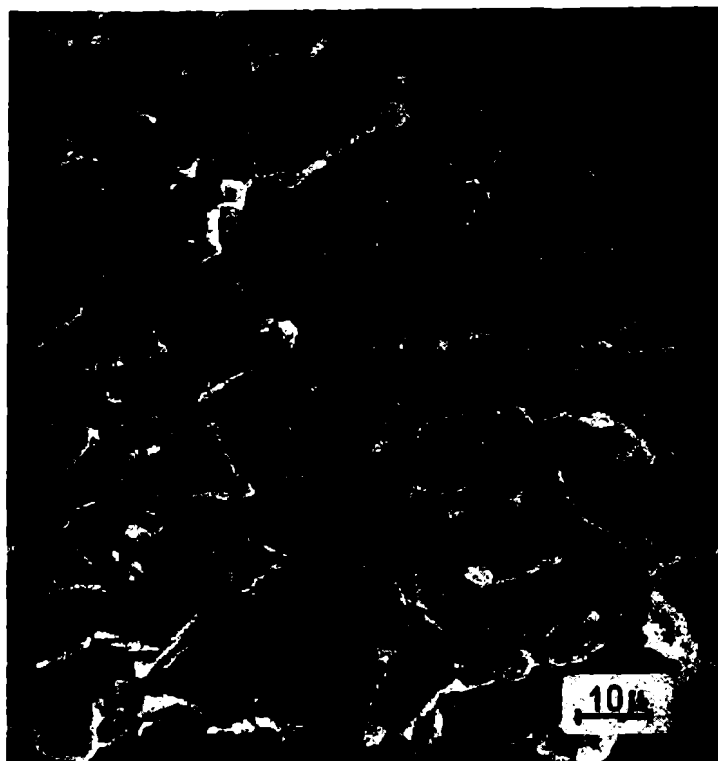


Fig.75. Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,35$
V. Imagen obtenida con MEB.



Fig.76. Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,33$
V. Imagen obtenida con MEB.



Fig.77. Fractografía de la transición entre la zona transgranular y la dúctil. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,35$ V. Imagen obtenida con MEB.

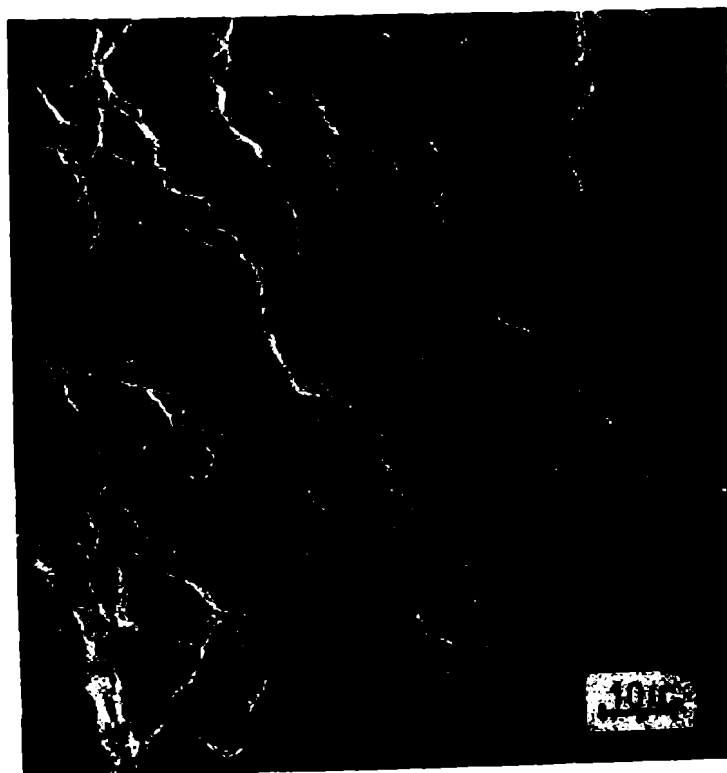


Fig.78. Fractografía de la zona dúctil. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,35$ V. Imagen obtenida con MEB.

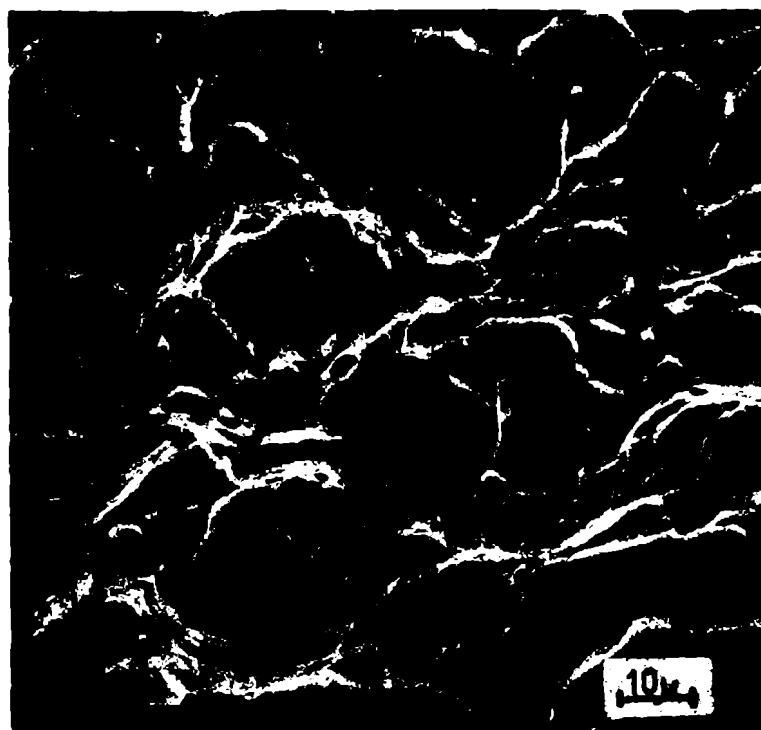


Fig.79. Fractografía de la fractura dúctil del Zircaloy-4 en el aire, cuando se lo tracciona con $\dot{\epsilon} = 4,0 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹. Imagen obtenida con MEB.

$$\sigma_r = \frac{F}{S'} = \frac{\sigma \cdot S}{S'} = \frac{0,8 \sigma_f \cdot S}{S'}$$

$$\frac{S'}{S} = \frac{0,8 \sigma_f}{\sigma_r} = \frac{0,8 \times 35,3}{42,2} = 0,669 \sim 70\%$$

en el cual σ_f es la tensión de fluencia, σ_r la tensión aplicada que conduce a la fractura, S la sección inicial de la probeta y S' la sección efectiva cuando se inicia la propagación dúctil.

En ensayos preliminares efectuados con una tensión aplicada inferior, equivalente a un 60% de la tensión de fluencia, se observó que la penetración intergranular era algo mayor, produciéndose asimismo un desplazamiento hacia el interior de las probetas de la transición transgranular-dúctil. Sin embargo, en la mayoría de los ensayos el plano de fractura no resultaba perpendicular a la tensión uniaxial aplicada, sino que formaba diversos ángulos según los diferentes especímenes lo que impedía comparaciones adecuadas.

4.2 Ensayos con velocidad de tracción constante

4.2.1 Determinación de las propiedades mecánicas de tracción

Se realizaron ensayos con velocidad de tracción constante para estudiar la influencia del medio corrosivo y del potencial sobre las propiedades mecánicas de tracción a fin de evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Empleando la máquina de tracción de baja velocidad se halló con una velocidad de deformación de $8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ el comportamiento que se puede observar en la Fig.80. Se representa el porcentaje de deformación de rotura, o sea la ductilidad del Zircaloy-4 en ClNa 1N desgasado, en función del potencial.

Con potenciales por debajo del potencial de picado las probetas generalmente se rompen fuera de la celda de polarización, con valores de ductilidad similares a los hallados en aire, o sea $13,0 \pm 0,1\%$. Lo mismo sucede con potenciales del rango catódico, como se observa en la Fig.80 para -1,2V. Las superficies de fractura observadas mediante el microscopio electrónico de barrido son similares a las halladas en aire.

Con potenciales iguales o superiores a 0,33 V se produce un brusco descenso de la ductilidad, que se acentúan con potenciales cada vez más positivos. En todos los casos las probetas se rompen dentro de la celda de polarización y la rotura está asociada a corrosión bajo tensiones y no a un fenómeno de disminución de la sección efectiva por picado. Esto se evidencia en las fractografías de las superficies de fractura, como se analizará en detalle en la Sección 4.2.3 de este Capítulo.

Si se representan las otras propiedades mecánicas de tracción en función del potencial, es decir la tensión de fluencia, σ_f , y la resistencia a la tracción, σ_T , que en este caso coincide con la tensión de rotura, se obtiene el gráfico de la Fig.81.

Se comprobó que la tensión de fluencia no depende del potencial, siendo una propiedad característica del material que no está afectada por el medio corrosivo y presentando por lo tanto el valor hallado en aire: $32,8 \pm 1,0 \text{ kg/mm}^2$. En cambio, la resistencia a la tracción presenta un descenso acentuado para potenciales iguales o superiores a 0,33 V que se corresponde con la disminución de la ductilidad observada en la Fig.80

Por debajo de dicho potencial e inclusive en el rango catódico, como se observa con -1,2 V, la resistencia a la tracción tiene un valor similar al hallado en los ensayos efectuados en aire, o sea $50,8 \pm 1,0 \text{ kg/mm}^2$.

La relativa dispersión de los datos resulta fácilmente explicable teniendo en cuenta que la relación entre la longitud inicial de las probetas empleadas con respecto a su diámetro inicial es aproximadamente 120, mientras que en los ensayos habituales de propiedades mecánicas de tracción con probetas normalizadas la relación comúnmente empleada es 4.

En conclusión, con potenciales iguales o superiores al potencial de picado el Zircaloy-4 es susceptible a la corrosión bajo tensiones y los resultados obtenidos en estos ensayos concuerdan con los observados en los ensayos bajo la acción de una carga constante.

Para estudiar la influencia de la velocidad de tracción sobre las propiedades mecánicas, se varió la misma cubriendo un rango de cuatro órdenes de magnitud. El comportamiento se estudió para dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado, con una diferencia entre ambos de sólo 20 mV.

En la Fig.82 se representa la deformación de rotura, expresada porcentualmente en función de la velocidad de deformación. Con velocidades inferiores a

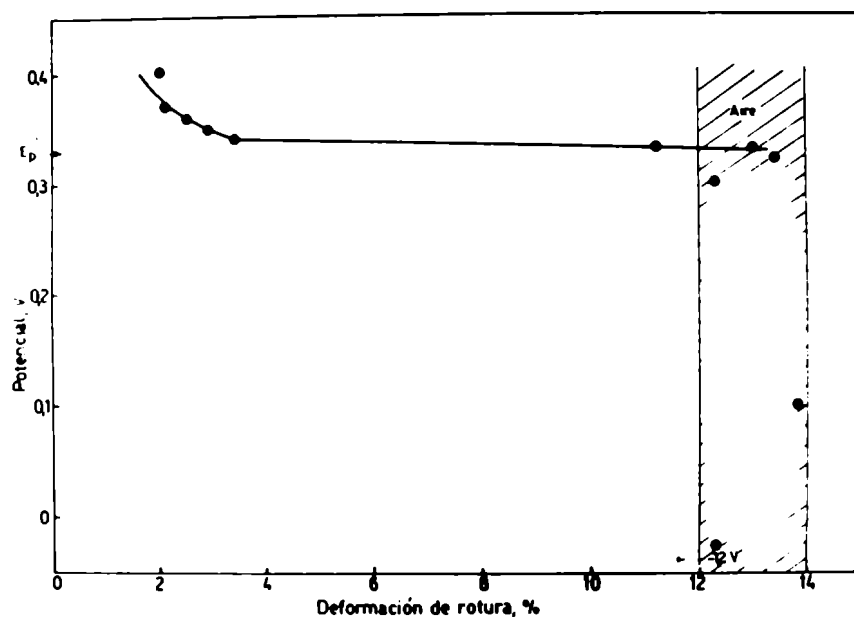


Fig. 80. Deformación porcentual de rotura, en función del potencial con $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto $^{-1}$. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

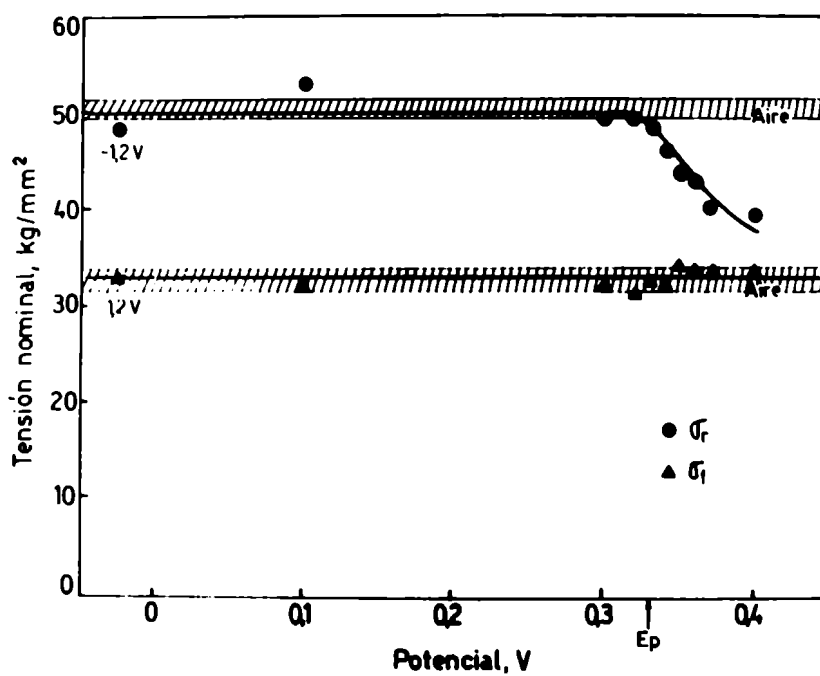


Fig. 81. Tensión de fluencia y tensión de rotura en función del potencial, con $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto $^{-1}$. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

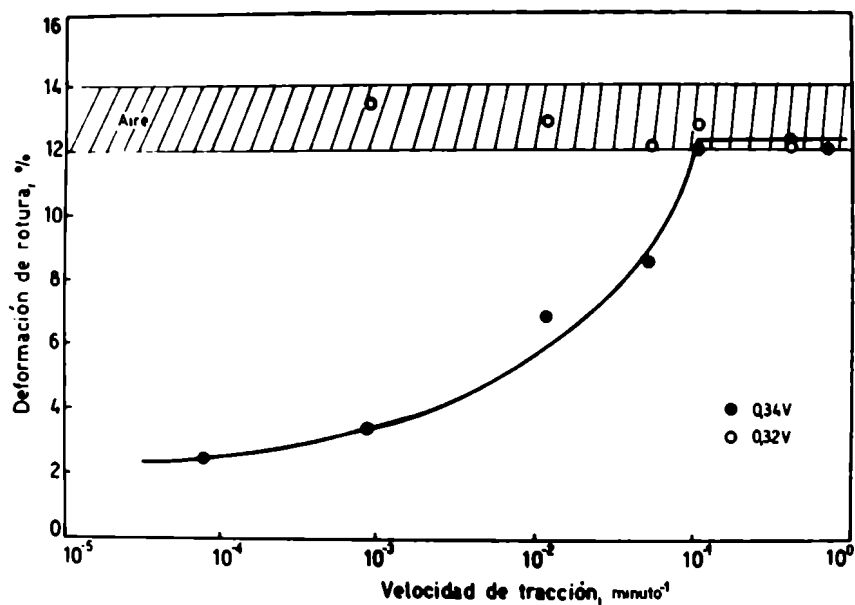


Fig.82. Deformación porcentual de rotura en función de la velocidad de deformación, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

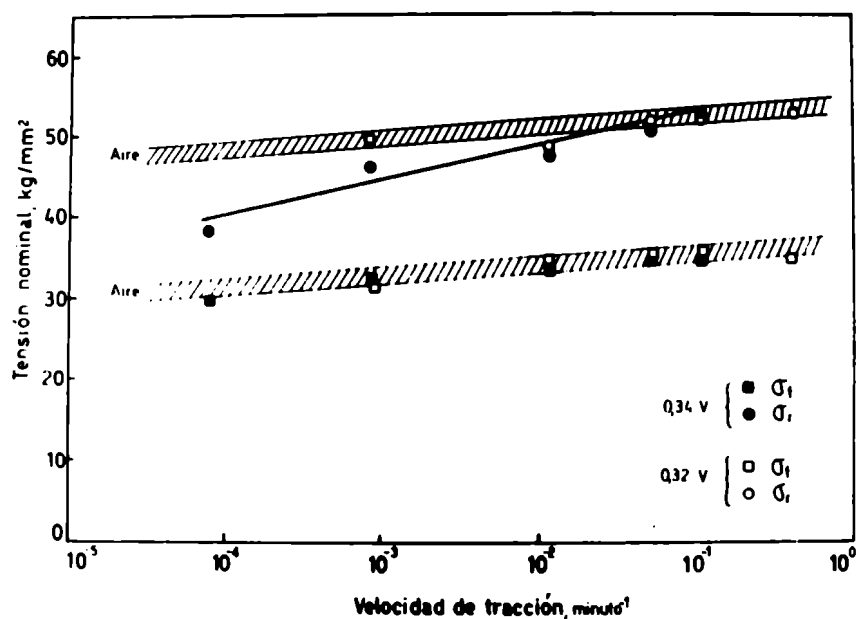


Fig.83. Tensión de fluencia y tensión de rotura en función de la velocidad de deformación, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

•

•

•

•

•

•

•

•

$1,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ se evidencia una reducción apreciable de la ductilidad, acentuada a medida que disminuye la velocidad, cuando el material está sometido a un potencial superior al potencial de picado. Esto no sucede con el potencial inferior al potencial de picado, en el cual la ductilidad es igual a la observada en aire.

En cambio para velocidades de deformación superiores a $1,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ la ductilidad es independiente del potencial, originando valores similares a los encontrados en aire. Sin embargo, como se verá con más detalle en la Sección 4.2.4, el comportamiento desde el punto de vista electroquímico es totalmente diferente. Mientras que el material ensayado con 0,32 V no presenta ninguna señal de ataque sobre su superficie, en el sometido al potencial de 0,34V se observa un ataque altamente localizado, que se puede caracterizar como picado en condiciones de tracción a velocidad elevada, tal como ya se señaló en la Sección 3.3 de este Capítulo.

Representando los valores de la tensión de fluencia, σ_f , y de resistencia a la tracción, σ_r , en función de la velocidad de deformación se obtiene el gráfico de la Fig. 83.

En aire tanto la tensión de fluencia como la resistencia a la tracción aumentan ligeramente con la velocidad de tracción debido al efecto de endurecimiento por la deformación y la sensibilidad de este efecto a la velocidad con que se produce la deformación⁽¹⁶⁵⁾. Lo mismo sucede con la tensión de fluencia en los ensayos efectuados tanto a potenciales superiores como inferiores al potencial de picado, lo cual nuevamente evidencia que el medio corrosivo y las condiciones de potencial, o sea los efectos electroquímicos, no influyen sobre la tensión de fluencia. Tampoco tienen influencia sobre el módulo de Young que caracteriza las propiedades mecánicas del material en el rango elástico de deformación, donde se cumple

$$\sigma = E \epsilon_e \quad (2.XI)$$

siendo σ la tensión nominal aplicada y ϵ_e la deformación elástica resultante. Esto se comprobó durante el trazado de las curvas $\sigma = f(\epsilon)$ de las cuales se obtuvieron los resultados representados en las Figs. 80, 81, 82 y 83. Conviene aclarar que la medición del módulo de Young por este método no es suficientemente precisa, pero la conclusión es sin duda correcta dado el gran número de ensayos efectuados.

En resumen, se confirmó que tanto la tensión de fluencia como el módulo de Young, son magnitudes características de la aleación y no del sistema aleación/medio corrosivo.

En cambio la resistencia a la tracción presenta un comportamiento significativamente diferente según el potencial sea inferior o superior al potencial de picado. Como se observa en la Fig.83 y en concordancia con los resultados de la Fig.82, con velocidades inferiores a $1,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ cuando el potencial es 0,34 V, la resistencia a la tracción se reduce significativamente a medida que disminuye la velocidad. La reducción es de aproximadamente de un 20% con las velocidades más lentas respecto a los valores hallados en aire o con potenciales correspondientes al rango de pasividad.

Sólo para velocidades de deformación superiores a $1,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ no se manifiesta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, coincidiendo dentro del error experimental los valores de la resistencia a la tracción hallados en aire, en el rango pasivo y en el rango de picado.

4.2.2 Comportamiento anódico en condiciones de deformación

Simultáneamente con la evaluación de la influencia del potencial y de la velocidad de deformación sobre las propiedades mecánicas de tracción se estudió el comportamiento anódico mediante curvas donde se representa la densidad de corriente en función del tiempo.

El procedimiento experimental es igual al descrito en la Sección 2.2. Para definir la densidad de corriente se tomó como área aparente el área inicial de la probeta.

La Fig.84 muestra el comportamiento observado con una velocidad de deformación de $8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$; se representa en ella la densidad de corriente en función del tiempo, tomando como parámetro el potencial aplicado.

Se evidencian dos comportamientos claramente diferenciados en función del potencial. Para potenciales inferiores a 0,33 V, o sea inferiores al potencial de picado, después de un ascenso inicial muy leve la densidad de corriente prácticamente se estabiliza, originando un valor constante que es casi independiente del potencial en un rango de más de 200 mV. El valor de la densidad de corriente estacionaria es similar al hallado antes de la tracción, o sea aproximadamente $4 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Cabe reparar aquí en el procedimiento experimental,

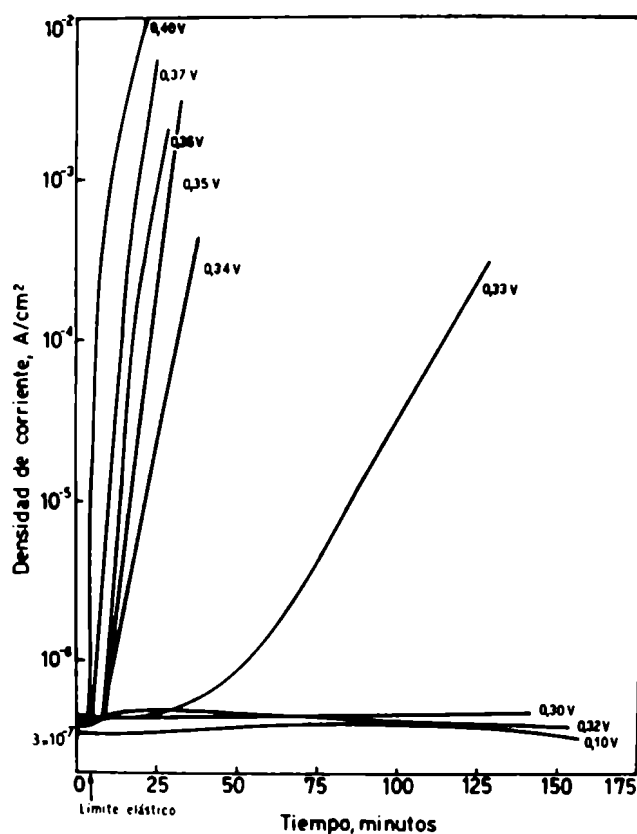


Fig.84. Densidad de corriente en función del tiempo, con diferentes potenciales. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$.

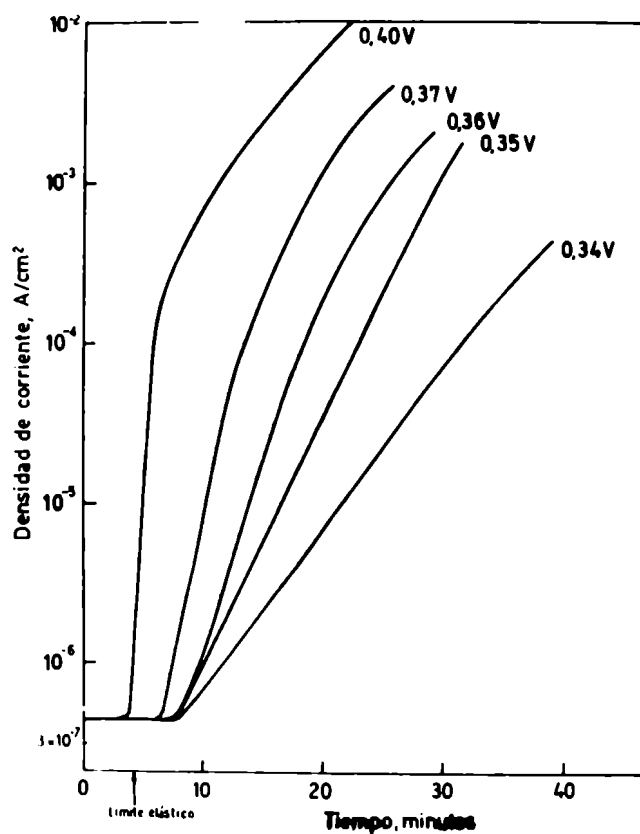


Fig.85. Densidad de corriente en función del tiempo, con potenciales superiores al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$.

pues como se señaló en la Sección 3.1 con tiempos similares de exposición probetas no sometidas a tracción darían corrientes pasivas algo más bajas, quizá cerca de un orden inferior (aproximadamente $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$). Es decir que el efecto de la tracción inclusive a velocidades muy bajas se traduce en un leve incremento de las densidades de corriente pasivas.

Con potenciales iguales o superiores a 0,33 V, como se observa más claramente en la Fig.85, donde se ha expandido la escala del tiempo, la densidad de corriente comienza a aumentar en forma pronunciada a partir aproximadamente del instante en que el material comienza a deformarse plásticamente. Este ascenso inicial de la corriente es aproximadamente exponencial con respecto al tiempo, como se infiere de las rectas halladas en la representación semi-logarítmica, para transformarse posteriormente en lineal, como se verá luego en detalle. La velocidad de aumento de la densidad de corriente con respecto al tiempo depende fuertemente del potencial, siendo mayor a medida que los potenciales son más positivos.

En ensayos diferentes efectuados con el mismo potencial las curvas son bastante reproducibles dentro del margen de error experimental, excepto con 0,33 V, en cuyo caso se evidencia una gran dispersión y el ascenso de corriente se produce con muchas oscilaciones. Este hecho está indudablemente asociado a que la transición entre la pasividad y el ataque localizado se produce precisamente con este potencial, que es el potencial de picado.

La influencia de la velocidad de deformación sobre el comportamiento anódico se estudió para dos potenciales, separados entre sí por sólo 20 mV, uno superior y otro inferior al potencial de picado.

Con la velocidad más baja de todas las ensayadas, $8,0 \times 10^{-5} \text{ minuto}^{-1}$ y 0,34 V, como se observa en la Fig.86, la corriente asciende cuando el material entra en deformación plástica, hasta que se fractura, manteniéndose el ascenso permanente de la densidad de corriente.

Con velocidades superiores a la examinada anteriormente en detalle se observa el comportamiento que muestran las Figs.87, 88, 89, 90 y 91.

Con todas las velocidades y 0,32 V la densidad de corriente asciende a partir del instante en que el material entra en fluencia, hasta alcanzar -después de un cierto lapso variable con la velocidad de deformación- densidades de corriente prácticamente estacionarias.

Cuando el potencial aplicado es 0,34 V el ascenso inicial de la corriente resulta muchísimo más acentuado, pero la velocidad de variación de la corriente tiende a decaer a medida que transcurre el tiempo. Sin embargo, como se observa en las Figs, 89, 90 y 91, sólo con velocidades de deformación superiores a $1,1 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹ la densidad de corriente tiende a estabilizarse. Esto sucede precisamente con el rango de velocidades en el cual la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones no se manifiesta.

Con una velocidad determinada, $8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹, aplicando un potencial superior al de picado, 0,36 V, se interrumpió la tracción una vez producido un ascenso inicial de la densidad de corriente de algo más de dos órdenes. Como se observa en la Fig.92 la densidad de corriente tiende a alcanzar un valor estacionario después de un cambio muy significativo de su velocidad de variación en el tiempo. En la misma figura se representa el comportamiento observado cuando no se interrumpe la tracción, lo cual produce la fractura de la probeta dentro de la celda de polarización. Al interrumpir la tracción el ataque localizado no conduce a la fractura del material en un intervalo dos veces superior, a pesar de que sigue sometido a la acción de un esfuerzo de tracción.

A fin de que el comportamiento anódico resulte independiente del efecto de la velocidad de deformación durante el tiempo que las probetas estaban expuestas al medio, se representó la densidad de corriente en función de la deformación, tomando como parámetros el potencial y la velocidad de deformación.

Como en todos los casos el ascenso de corriente se produce cuando el material comienza a experimentar deformación plástica y teniendo en cuenta que la deformación total es la suma de dos términos independientes

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p$$

donde ϵ_e es la deformación elástica y ϵ_p es la deformación plástica, se adoptó como variable la deformación plástica ϵ_p .

En la Fig.93 se representó la densidad de corriente en función de la deformación plástica, empleando como parámetros la velocidad de deformación y dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado.

En el rango pasivo, 0,32 V, después de un ascenso inicial de corriente que es común a todas las velocidades de deformación, aquella continúa ascendiendo en una proporción mayor a medida que aumenta la velocidad con que se

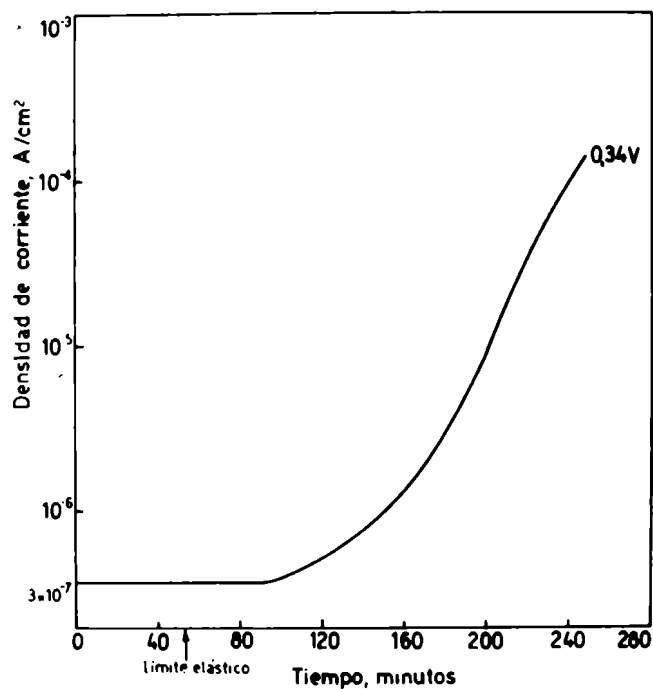


Fig. 86. Densidad de corriente en función del tiempo, con $E = 0,34$ V. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 8,0 \times 10^{-5}$ minuto $^{-1}$.

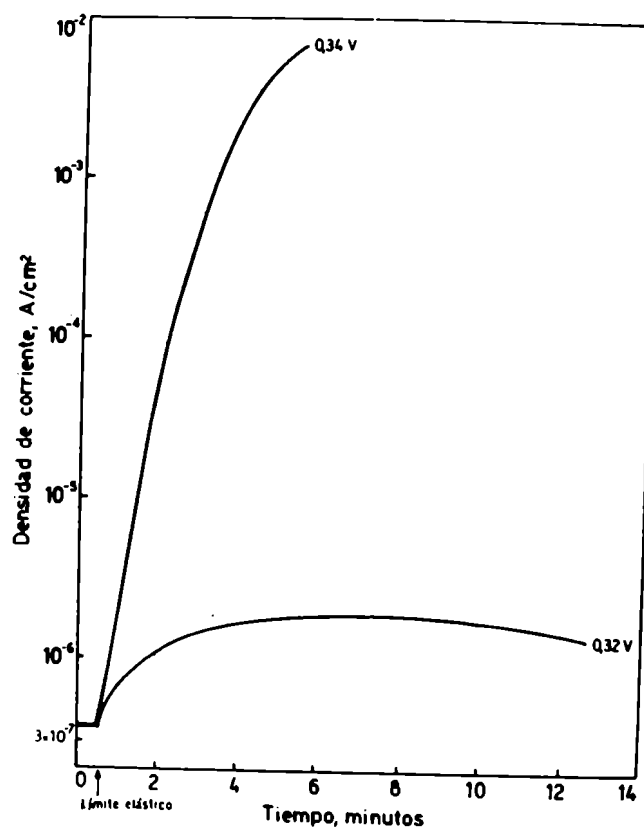


Fig. 87. Densidad de corriente en función del tiempo, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-2}$ minuto $^{-1}$.

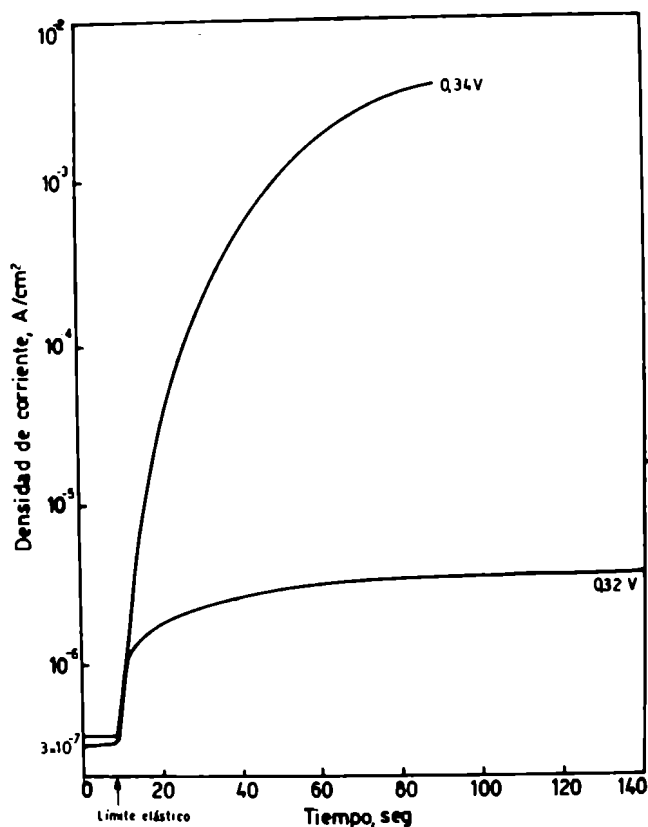


Fig.88. Densidad de corriente en función del tiempo, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 5,3 \times 10^{-2}$ minuto $^{-1}$.

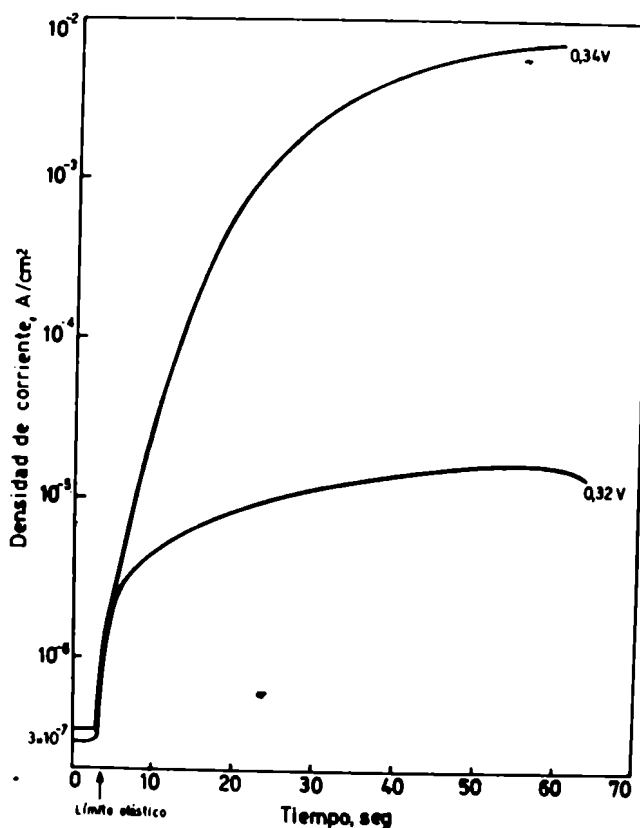


Fig.89. Densidad de corriente en función del tiempo, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-1}$ minuto $^{-1}$.

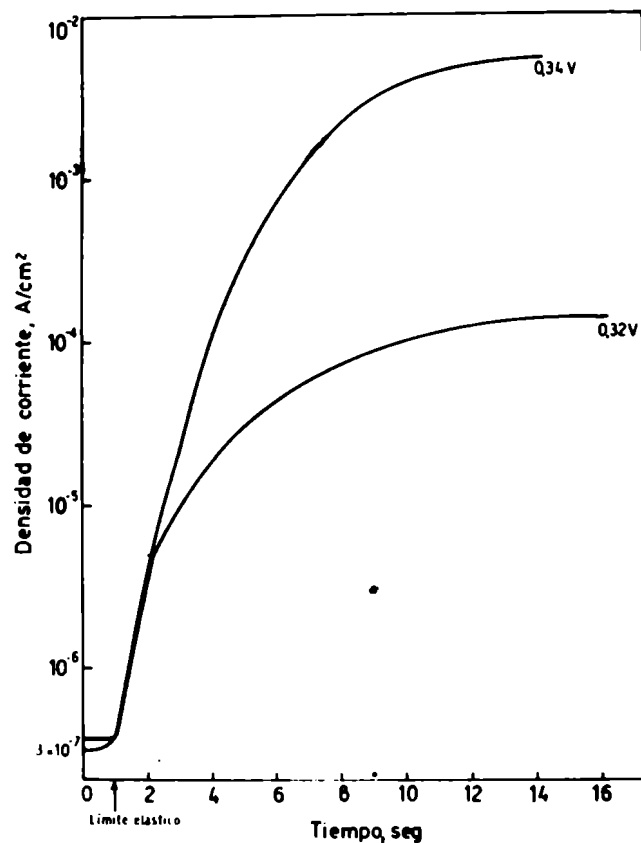


Fig.90. Densidad de corriente en función del tiempo, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$.

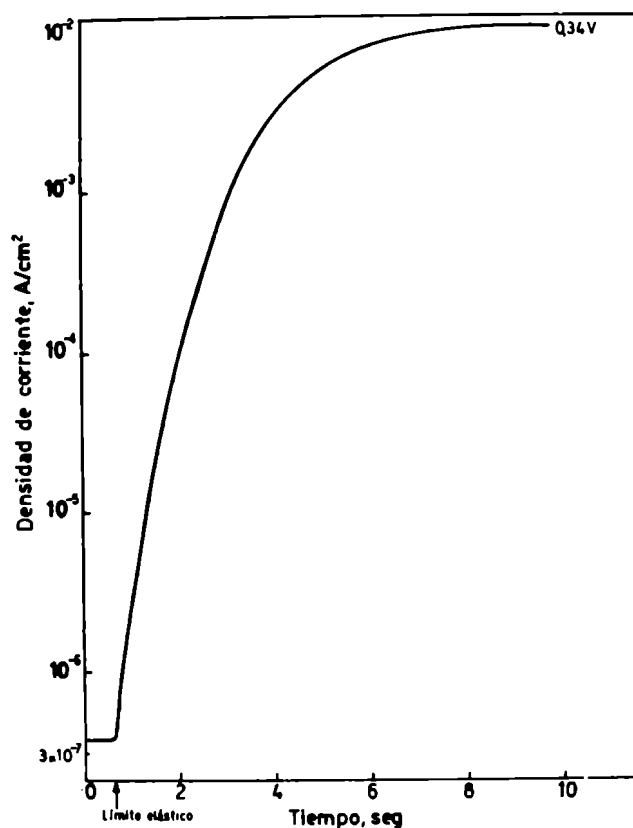


Fig.91. Densidad de corriente en función del tiempo, con un potencial superior al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 7,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$.

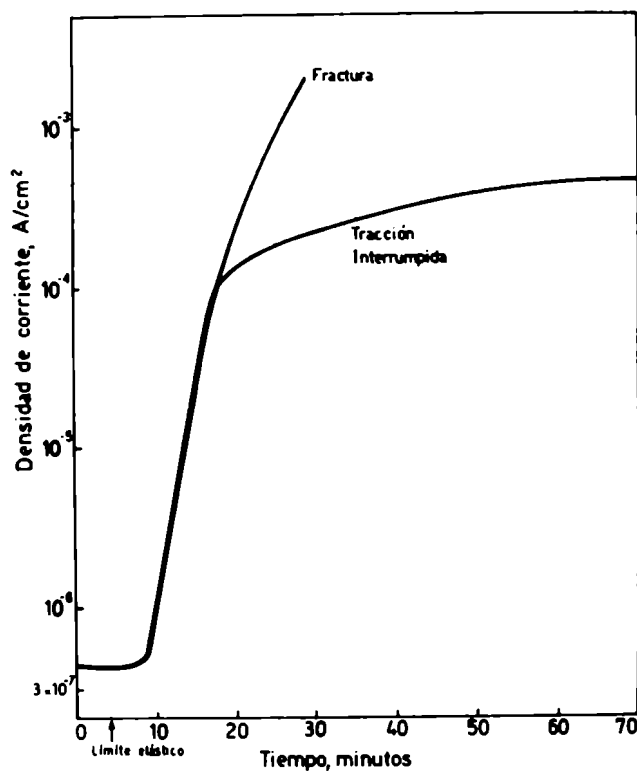


Fig.92. Densidad de corriente en función del tiempo, con $E = 0,36$ V. Zircaloy-4 en ClNa 1N. Con fractura se indica que la tracción continuó hasta la fractura por corrosión bajo tensiones. Con Tracción Interrumpida se indica que se interrumpió la tracción, pero se mantuvo la tensión aplicada. En ambas $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto $^{-1}$.

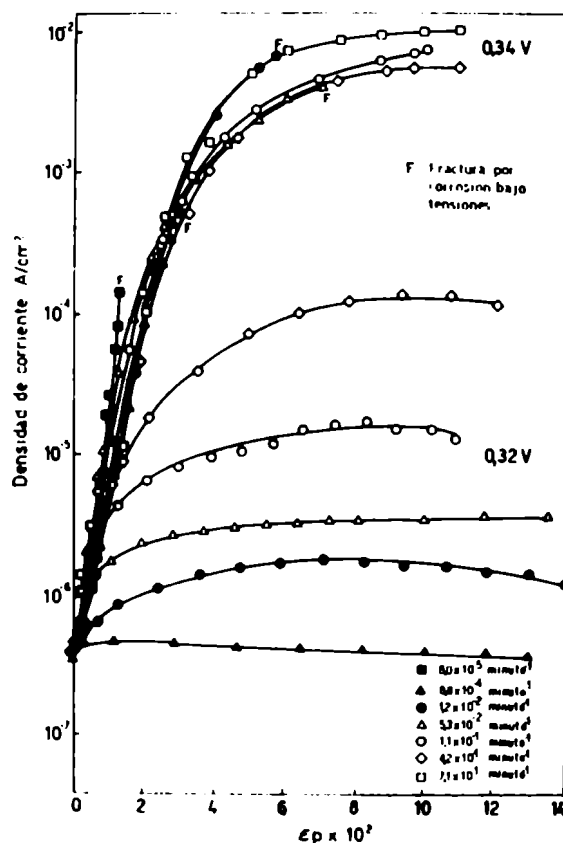


Fig.93. Densidad de corriente en función de la deformación plástica, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al de picado y con diferentes velocidades de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

efectúa la tracción. Finalmente se alcanzan valores estacionarios para deformaciones plásticas progresivamente más altas, que varían desde 2×10^{-2} a 9×10^{-2} , a medida que la velocidad de deformación asciende desde $8,8 \times 10^{-4}$ a $4,2 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$.

Si dichas densidades de corriente estacionarias se representan en función de la velocidad de deformación se obtiene el gráfico de la Fig.94. Parece cumplirse una relación lineal para velocidades iguales o superiores a $1,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$, produciéndose una clara desviación a velocidades inferiores. Cabe destacar que este apartamiento de una relación lineal se presenta con aquellas velocidades en las cuales a potenciales iguales o superiores al de picado no se detecta susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Volviendo a la Fig.93, se observa que con 0,34 V el comportamiento es totalmente diferente. La densidad de corriente asciende inicialmente más de tres órdenes, con una deformación plástica de aproximadamente 3×10^{-2} . El ascenso es prácticamente independiente de la velocidad de deformación en un rango de velocidades que abarca cuatro órdenes de magnitud. En el intervalo de deformación plástica que comprende desde 0 a 2×10^{-2} el crecimiento de la corriente es prácticamente exponencial con respecto a la deformación, como se desprende de la representación semi-logarítmica.

A esta etapa la continúa otra -tal como se observa en la Fig.95, donde la representación de la densidad de corriente se efectúa en escala lineal- que comprende hasta valores de deformación de 4×10^{-2} y en la cual el ascenso de la densidad de corriente es lineal con respecto a la deformación plástica. En este rango de ascenso aproximadamente lineal de la densidad de corriente se produce la fractura de la aleación por corrosión bajo tensiones.

Sólo con las velocidades de deformación más altas: $1,1 \times 10^{-1}$, $4,2 \times 10^{-1}$, $7,1 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ la densidad de corriente comienza a desviarse del comportamiento lineal para tender a valores aproximadamente estacionarios, como se observa en la Fig.93. A estas velocidades no se alcanza a manifestar la corrosión bajo tensiones, produciéndose la fractura del material con valores de deformación similares a los hallados en aire.

Con la más baja de las velocidades empleadas $8,8 \times 10^{-5} \text{ minuto}^{-1}$ se presenta una desviación relativamente importante en la curva, al producirse un ascenso más acentuado de la densidad de corriente que el hallado a otras velocidades. De todas maneras la forma general es similar, a saber, crecimiento ex-

ponencial y luego lineal de la densidad de corriente.

Para la velocidad de deformación de $8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹, en la Fig.96 se representó la densidad de corriente en escala lineal en función de la deformación plástica, tomando como parámetro el potencial. Como ya se había observado en la Fig.95, correspondiente a 0,34 V, después del rango inicial de densidades de corriente en el cual se produce un ascenso exponencial, se evidencia una zona de ascenso lineal con todos los potenciales ensayados. La densidad de corriente aumenta con el potencial para un valor dado de la deformación plástica y las rectas obtenidas presentan pendientes crecientes con el aumento de potencial, aunque se observan algunas inversiones atribuibles a la pequeña diferencia que separa los potenciales empleados.

4.2.3 Observaciones fractográficas

Prácticamente todas las probetas ensayadas fueron observadas con el microscopio electrónico de barrido.

En la Fig.97 se observa con bajo aumento la topografía de una superficie típica de fractura obtenida en las condiciones en que se presenta corrosión bajo tensiones, o sea con potenciales superiores al potencial de picado.

El aspecto es similar al observado en probetas fracturadas bajo la acción de una carga constante.

Tres zonas sucesivas, caracterizadas por modos de propagación diferentes, se distinguen en el sentido de propagación de la fisura: 1) zona de iniciación y propagación intergranular; 2) zona de propagación transgranular; 3) zona de fractura mecánica dúctil.

El aspecto general de las superficies de fractura se esquematiza en la Fig. 98, donde se precisan los contornos aproximados de cada zona. Este es el aspecto habitualmente observado, especialmente en cuanto a la línea que separa la zona intergranular de la transgranular, Fig.99, excepto en algunos casos aislados en los cuales se notó la existencia de dos o más sitios diferentes de iniciación del ataque intergranular. En cambio, la línea de separación entre la zona transgranular y la dúctil en general presentó mayores irregularidades.

La topografía contrasta claramente con la observada en las superficies de fractura obtenidas con potenciales inferiores al potencial de picado, Fig.100. Estas son prácticamente idénticas a las halladas en aire, Fig.101. Ambas es-

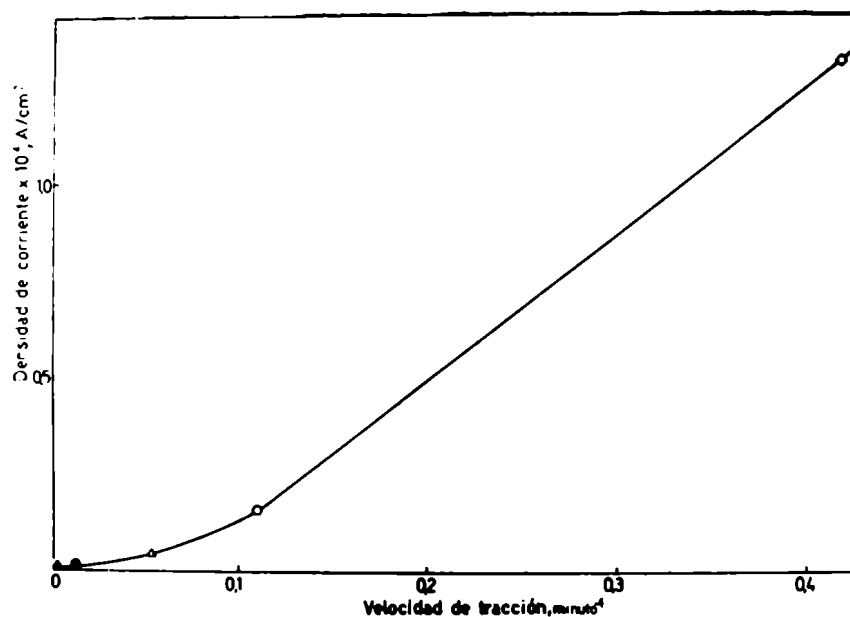


Fig.94. Densidad de corriente estacionaria del rango pasivo ($E = 0,32$ V) en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

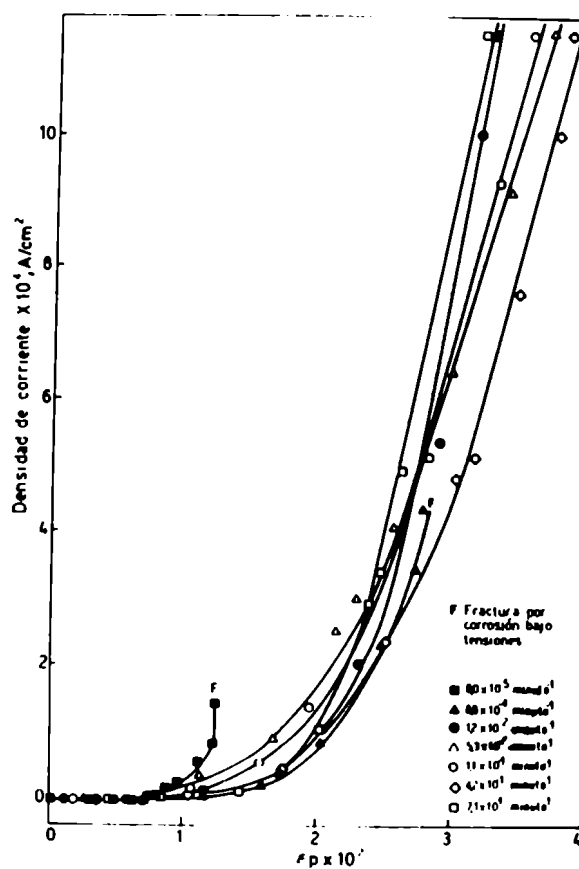


Fig.95. Densidad de corriente, representada en escala lineal, en función de la deformación plástica, con $E = 0,34$ V y con diferentes velocidades de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

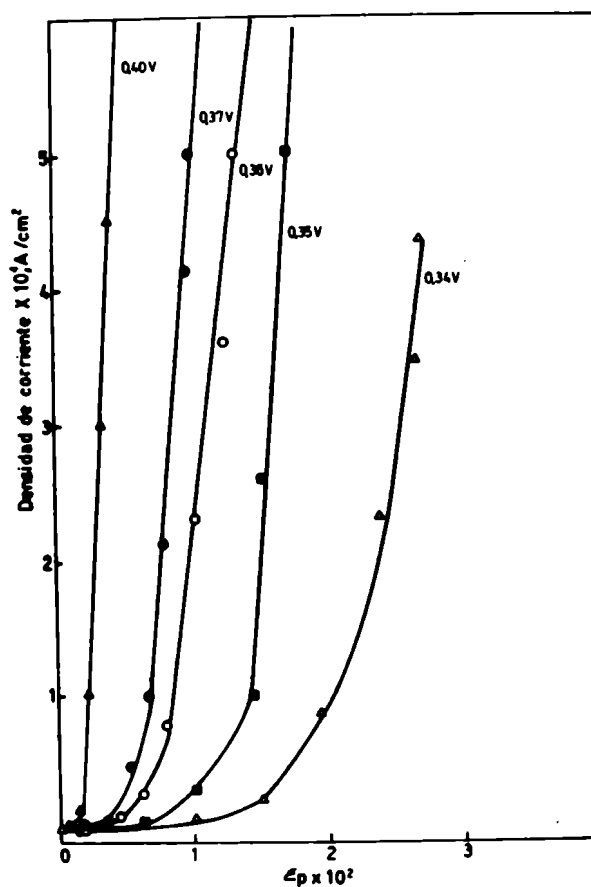


Fig.96. Densidad de corriente, representada en escala lineal, en función de la deformación plástica, con diferentes potenciales. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$.

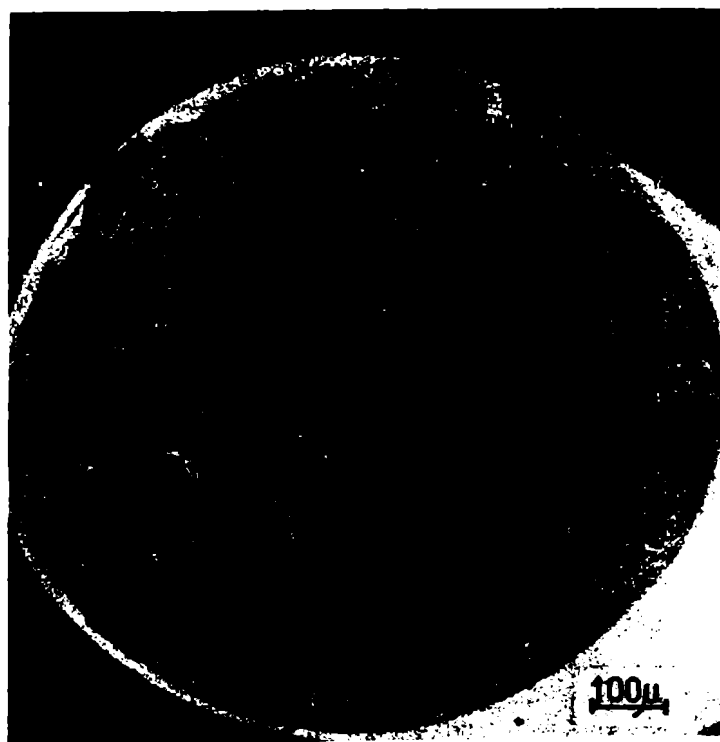


Fig.97. Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ en ClNa 1N y con $E = 0,37 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

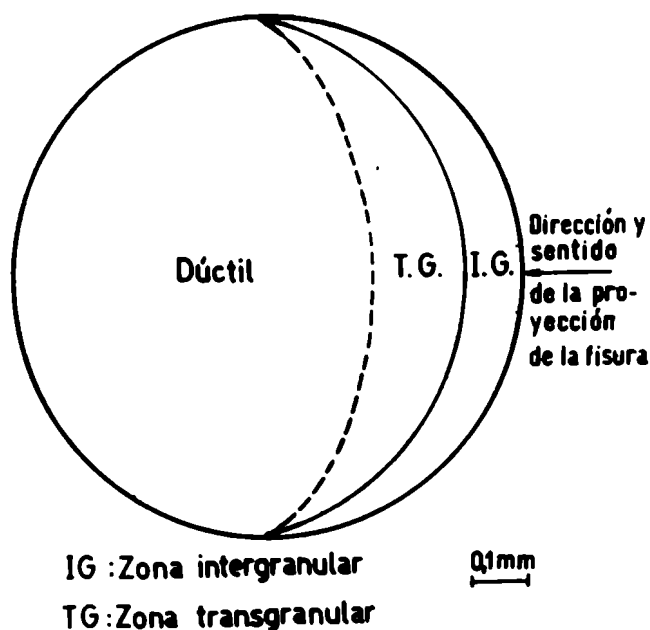


Fig.98. Esquema de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con diferentes velocidades de deformación inferiores a $1,1 \times 10^{-1}$ minuto $^{-1}$ en ClNa 1N, con potenciales igual o superiores al de picado. Con diferentes velocidades de deformación se desplazan los límites entre las zonas, pero la topografía general no se altera.

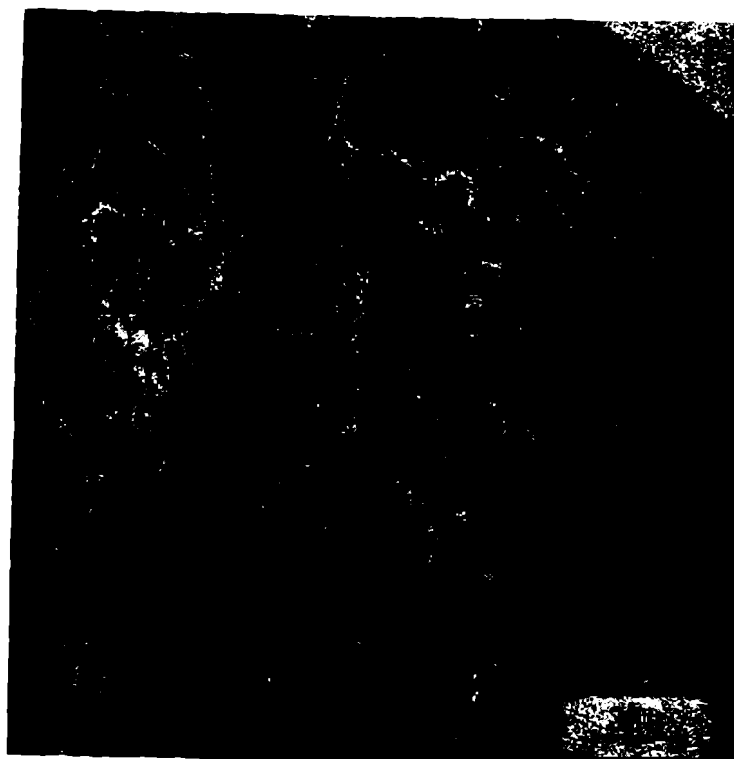


Fig.99. Fractografía de la zona intergranular y de la transición con la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,39$ V y $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-2}$ minuto $^{-1}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

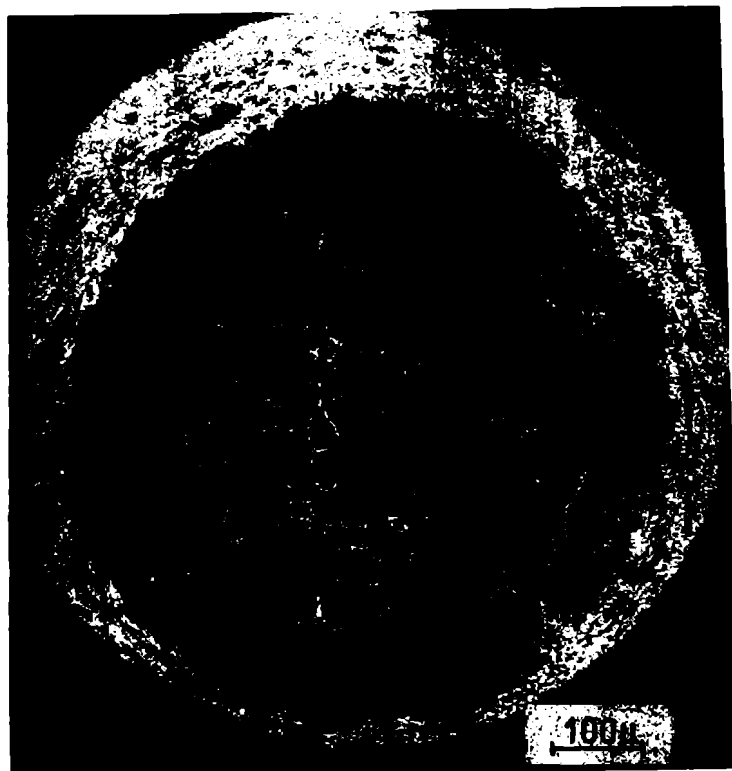


Fig.100. Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹ y con potenciales inferiores al de picado en ClNa 1N. En este caso $E = 0,10$ V. Imagen obtenida con MEB.



Fig.101. Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado en aire, con $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹. Imagen obtenida con MEB.

tán asociadas únicamente a la fractura mecánica de la aleación cuando alcanza la deformación de rotura.

Las características significativas de cada zona se observaron empleando mayores aumentos:

a) Zona intergranular: en la Fig.102 se muestra un estéro-par correspondiente a la propagación de la fisura entre los granos. Como fenómeno secundario también se observa una corrosión importante de los granos, previsiblemente producida una vez que el frente de propagación de la fisura ha avanzado, durante el lapso que media entre es instante y la rotura final. El carácter altamente orientado del ataque que presentan los granos adyacentes a la fisura se observa en la Fig.103.

El ataque a los granos es tan severo que da lugar, especialmente en ensayos efectuados con una velocidad de tracción baja o sea con exposiciones prolongadas en el medio corrosivo, a una disolución tan acentuada que enmascara el carácter intergranular de la iniciación de las fisuras. Este hecho se aprecia en las Figs. 104 y 105.

En las fractografías se midió la máxima penetración intergranular de la fisura, según la dirección señalada en la Fig.98. En las probetas traccionadas con una velocidad de deformación de $8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹ se comprobó que dicha distancia era independiente del potencial y correspondía a $100 \pm 10 \mu$.

En las condiciones mencionadas el aumento del potencial, además de reducir los tiempos necesarios para producir la fractura de la aleación, incrementa la corrosión de los granos que definen las dos superficies de fractura en la zona intergranular, como se puede inferir de la comparación entre las Figs.106 y 107. Aparentemente esta acción se produce después que se ha desplazado hacia el interior de la probeta el frente de avance de la fisura.

Se comprobó que la máxima penetración intergranular aumentaba con la disminución de la velocidad de tracción comparando probetas ensayadas a 0,34 V con diferentes velocidades. Dicha distancia variaba desde 40μ (aproximadamente 3 o 4 granos) hasta 150μ al disminuir la magnitud de la velocidad en tres órdenes.

Asimismo se observó que la corrosión de los granos adyacentes a las superficies de fractura estaba mucho más atenuada para las velocidades más altas del rango donde aún se detecta susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Esta circunstancia está claramente relacionada con el menor tiempo de exposición que transcurre en esas condiciones, Fig.108.

La transición entre la propagación intergranular y la transgranular se puede observar mediante un estéreo-par en la Fig.109 y con un aumento mayor en la Fig.110.

2) Zona transgranular: la topografía típica de esta zona se puede apreciar en el estéreo-par de la Fig.111. Es evidente que la propagación de la fisura principal que define la superficie de fractura es esencialmente transcrystalina. Prácticamente no se observan planos de clivaje, sino superficies con un cierto tipo de ondulación bastante rugosas, a diferentes profundidades. Esta observación revela que la propagación de la fisura en esta etapa está asociada con un alto grado de deformación plástica. También se notan algunas incipientes fisuras secundarias.

Los detalles anteriores se aprecian con mayor aumento mediante el estéreo-par de la Fig.112. En la parte inferior del mismo se evidencia cierto cambio de dirección de la fisura al atravesar diferentes granos.

En muy pocos casos, de los cuales la Fig.113 es un ejemplo, se apreciaron zonas de la superficie de fractura aproximadamente planas. Sin embargo, también en él se revela la ondulación característica anteriormente mencionada, aunque mucho más atenuada.

3) Zona de fractura dúctil: se observa un estéreo-par correspondiente a esta zona en la Fig.114. Como se señaló anteriormente tiene características similares a las superficies de fractura obtenidas en aire. No se observa ninguna señal de ataque, lo que corrobora la alta velocidad de propagación en esta etapa.

4.2.4 Observación de las superficies expuestas

Las superficies cilíndricas de los alambres traccionados tanto con potenciales inferiores como superiores al potencial de picado fueron también observadas con el microscopio electrónico de barrido.

En las probetas traccionadas con potenciales inferiores al de picado no se observó ninguna señal de ataque, como se evidencia en la Fig.115. Es noto-

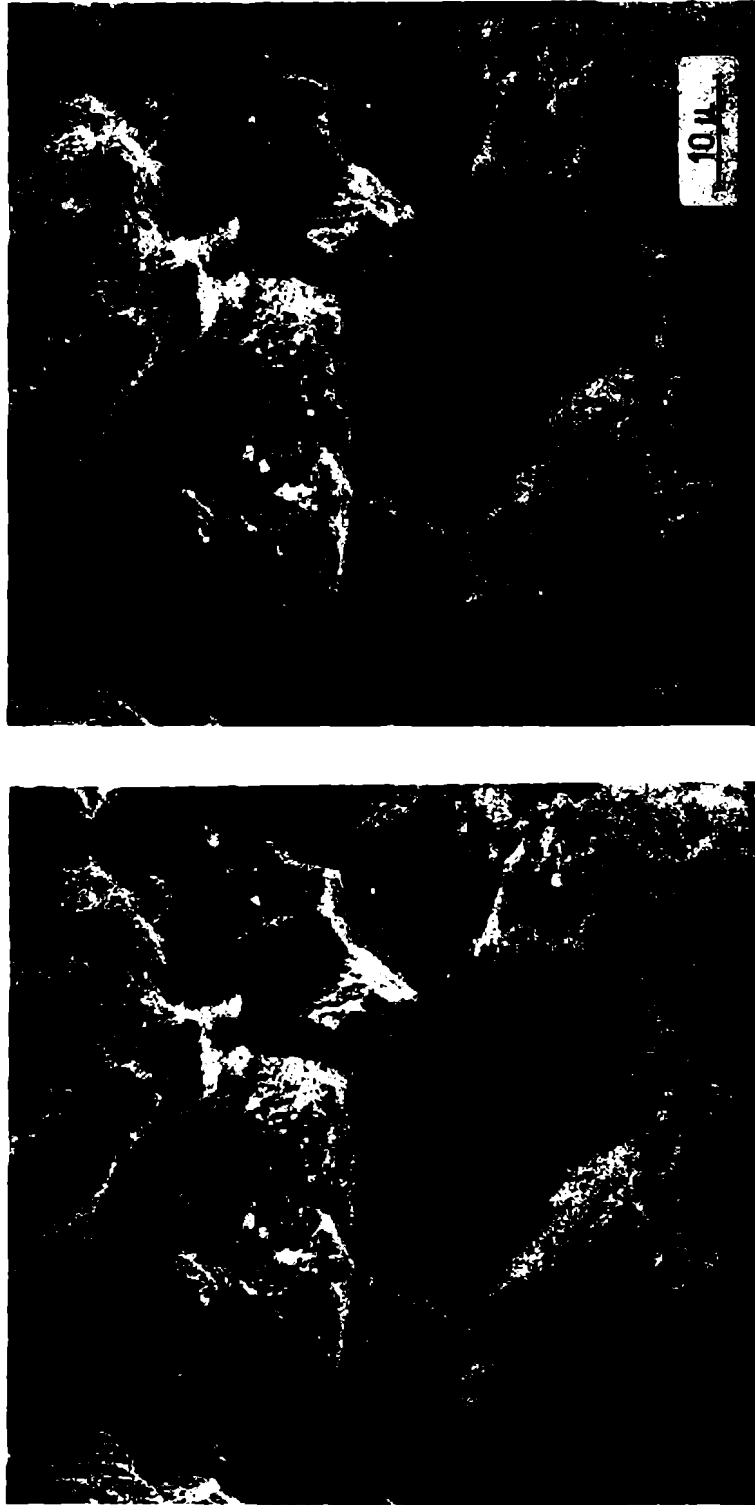


Fig. 102. Fractografía de la zona intergranular. Zircaloy-4 en $\text{ClNa } 1\text{N}$.
 $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par (inclinación de la
imagen izquierda 7°) obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.103. Ataque de los granos que definen la superficie de fractura intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.104. Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB.



Fig.105. Ataque de los granos en una zona muy próxima a la iniciación de la fisuración intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB.



Fig.106. Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,33 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB.

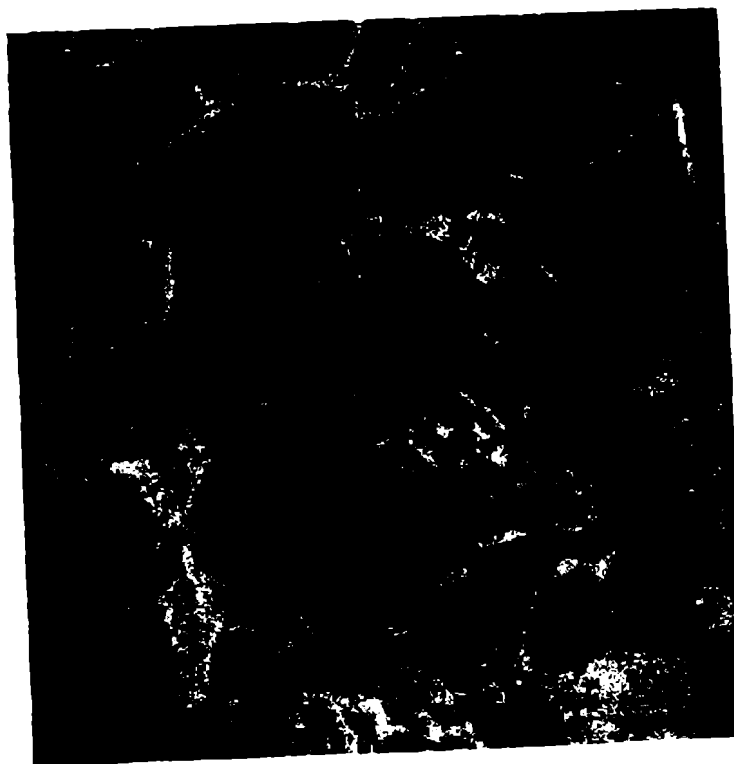


Fig.107. Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N.
 $E = 0,36 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB.

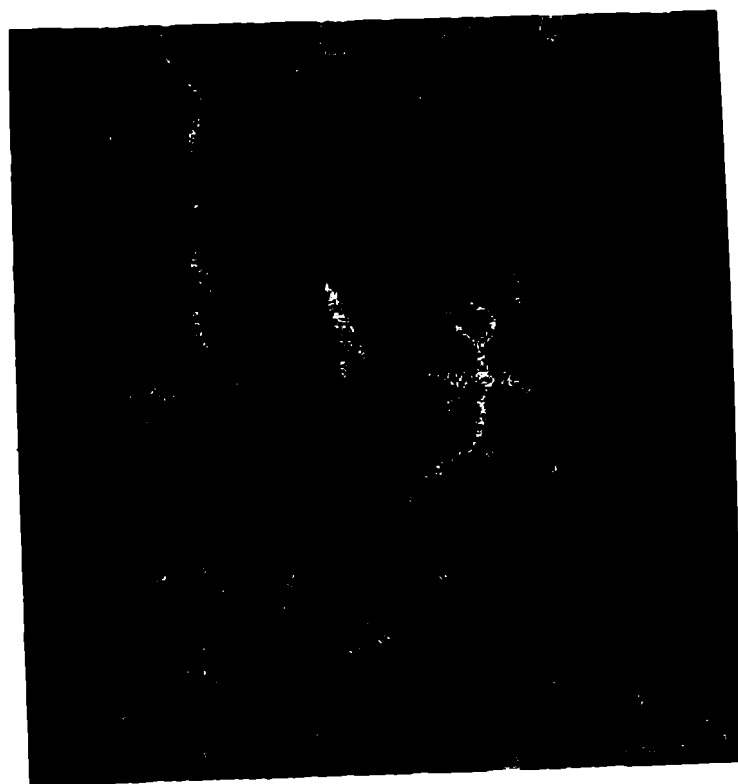


Fig.108. Ataque de los granos en la zona intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N.
 $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ (se alcanza a notar la presencia de intermetálicos en los granos menos atacados). Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

•

•

•

•

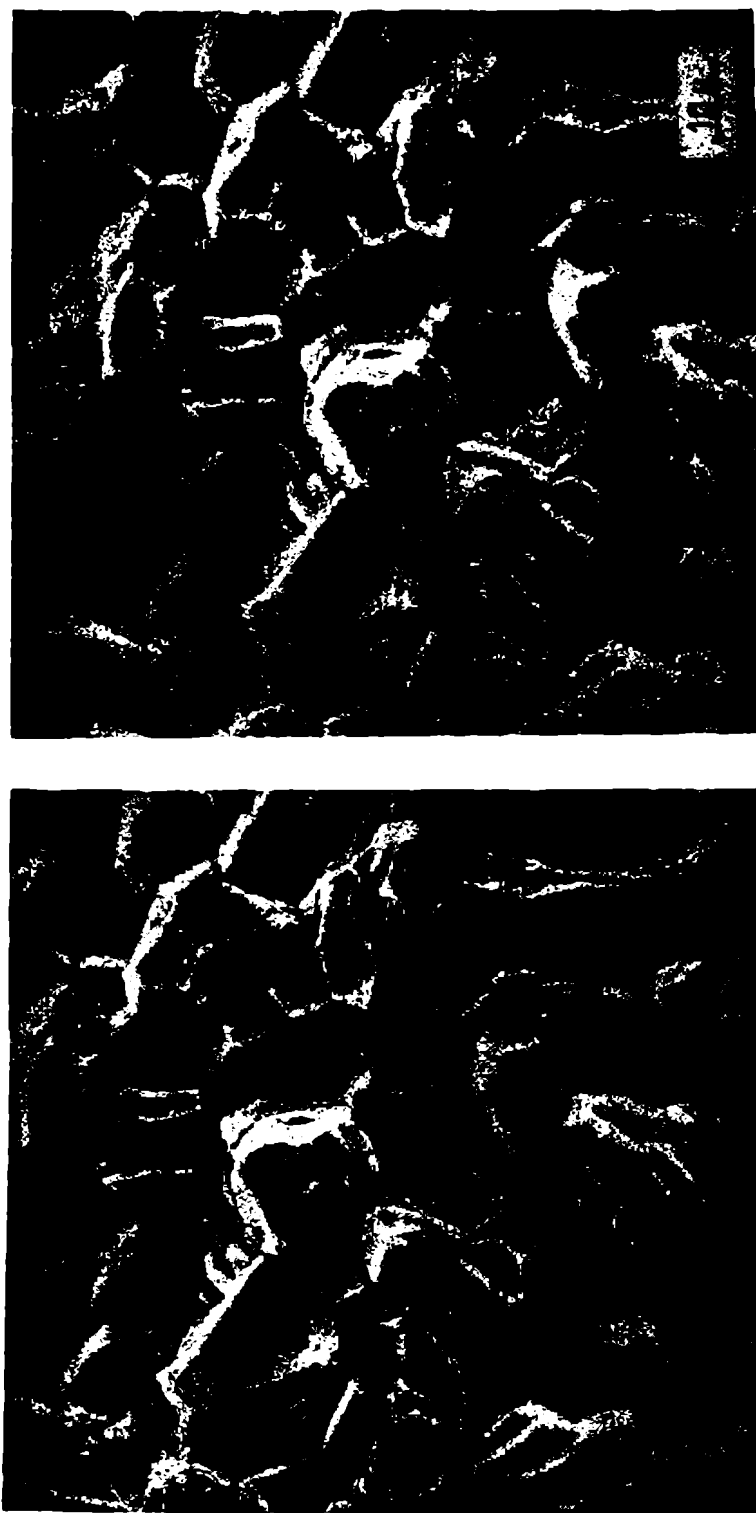


Fig.109. Fractografía de la transición entre la zona intergranular y la transgranular. Zircaloy-4 en CINA 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\epsilon = 1,2 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.

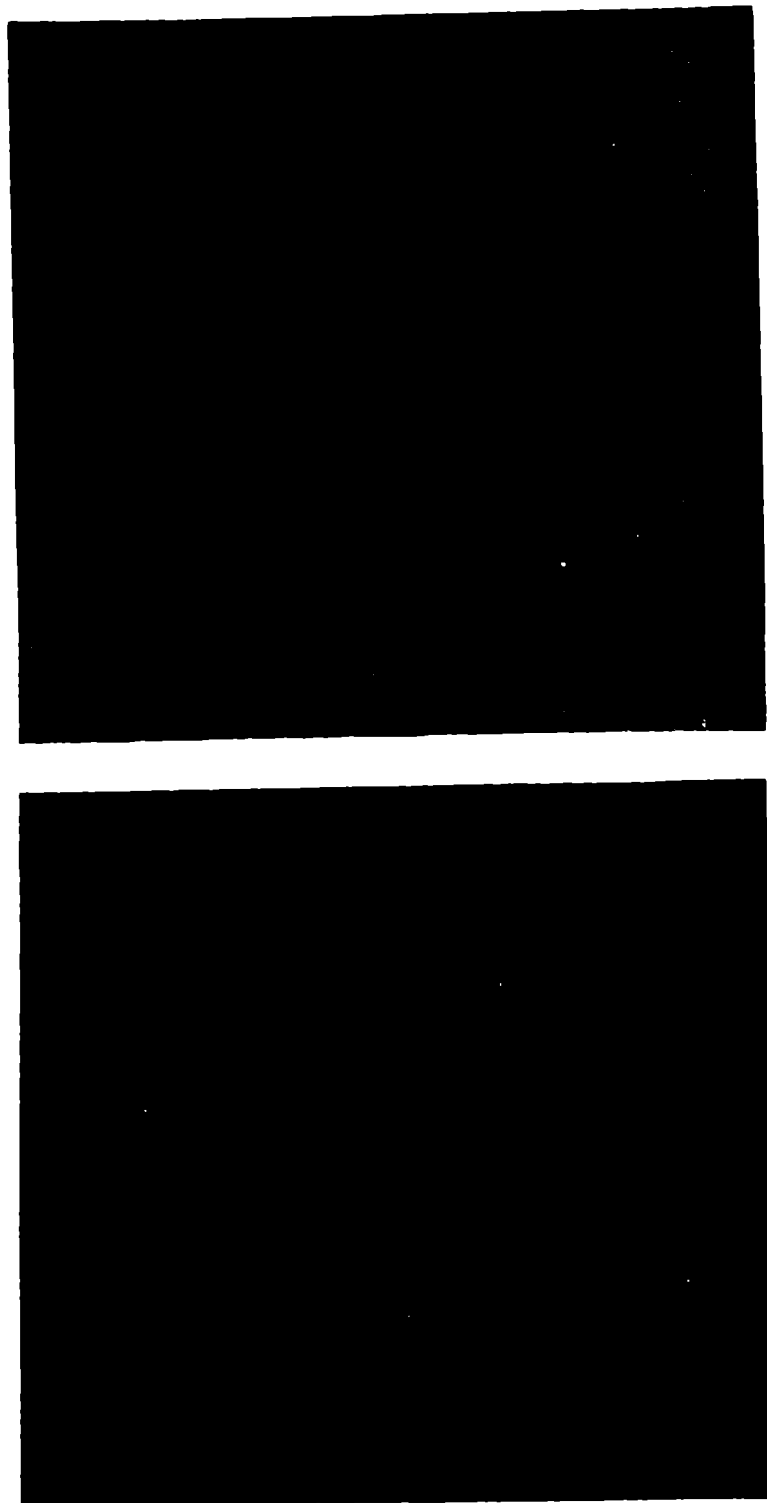


Fig.110. Fractografía de la transición intergranular-transgranular. Zircaloy-4 en CNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. (Se observa un plano de clivaje, así como el ataque intragranular). Estereo-par obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.

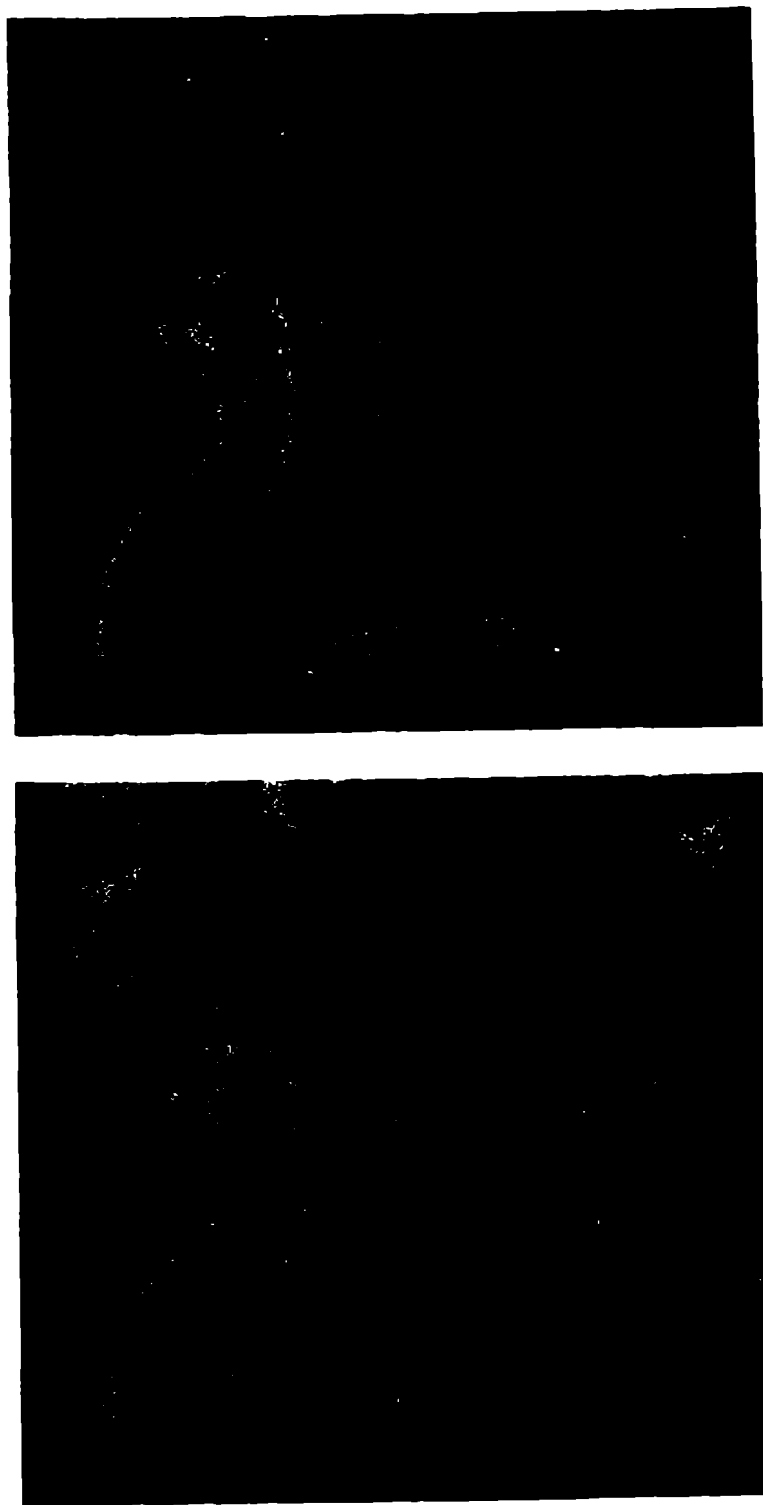


Fig.111. Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34$
 $V y \dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizan-
do con Au-Pd.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

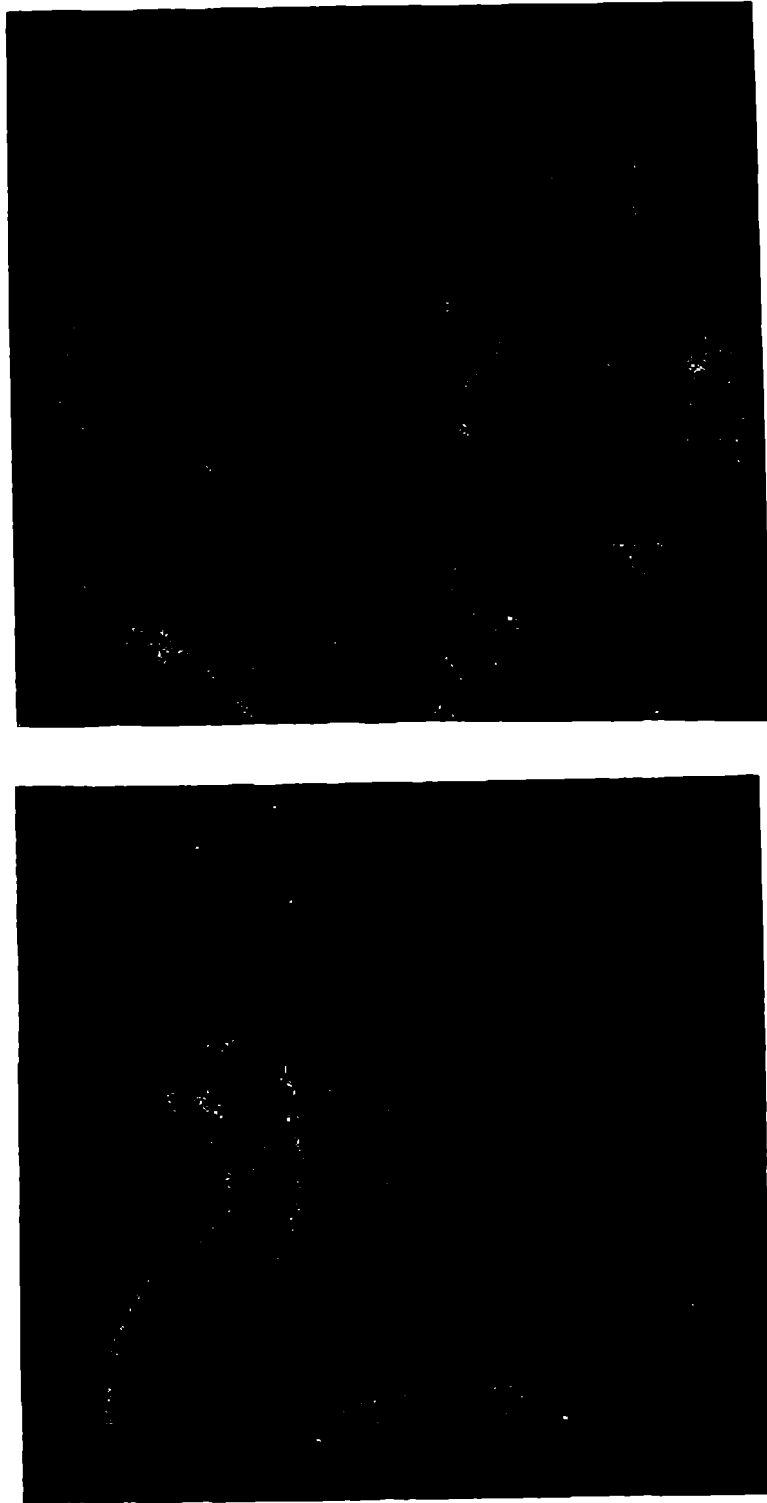


Fig.112. Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N.E = 0,33
 $V y \dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizan-
do con AuPd.

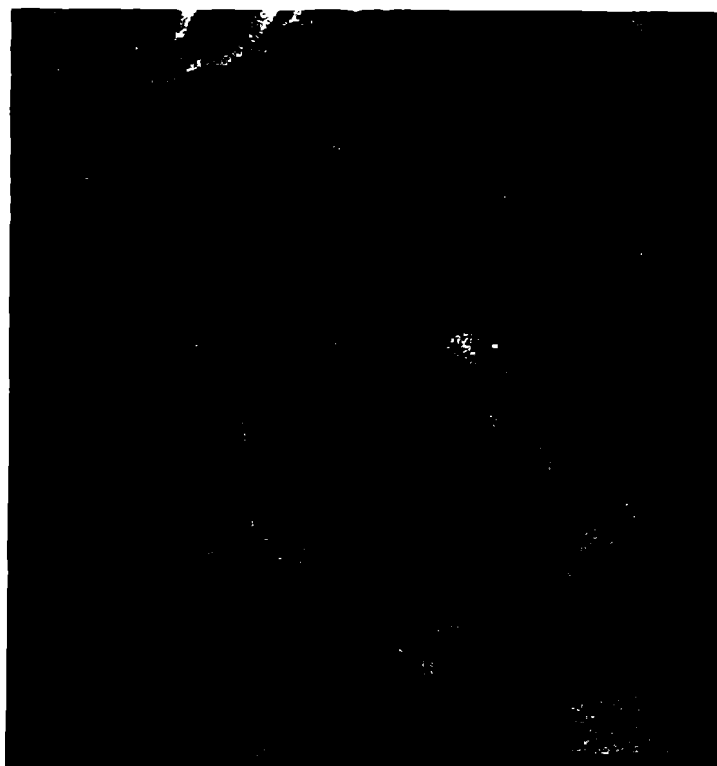


Fig.113. Fractografía de la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N.
 $E = 0,40 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. (Se perciben facetas relativamente planas). Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

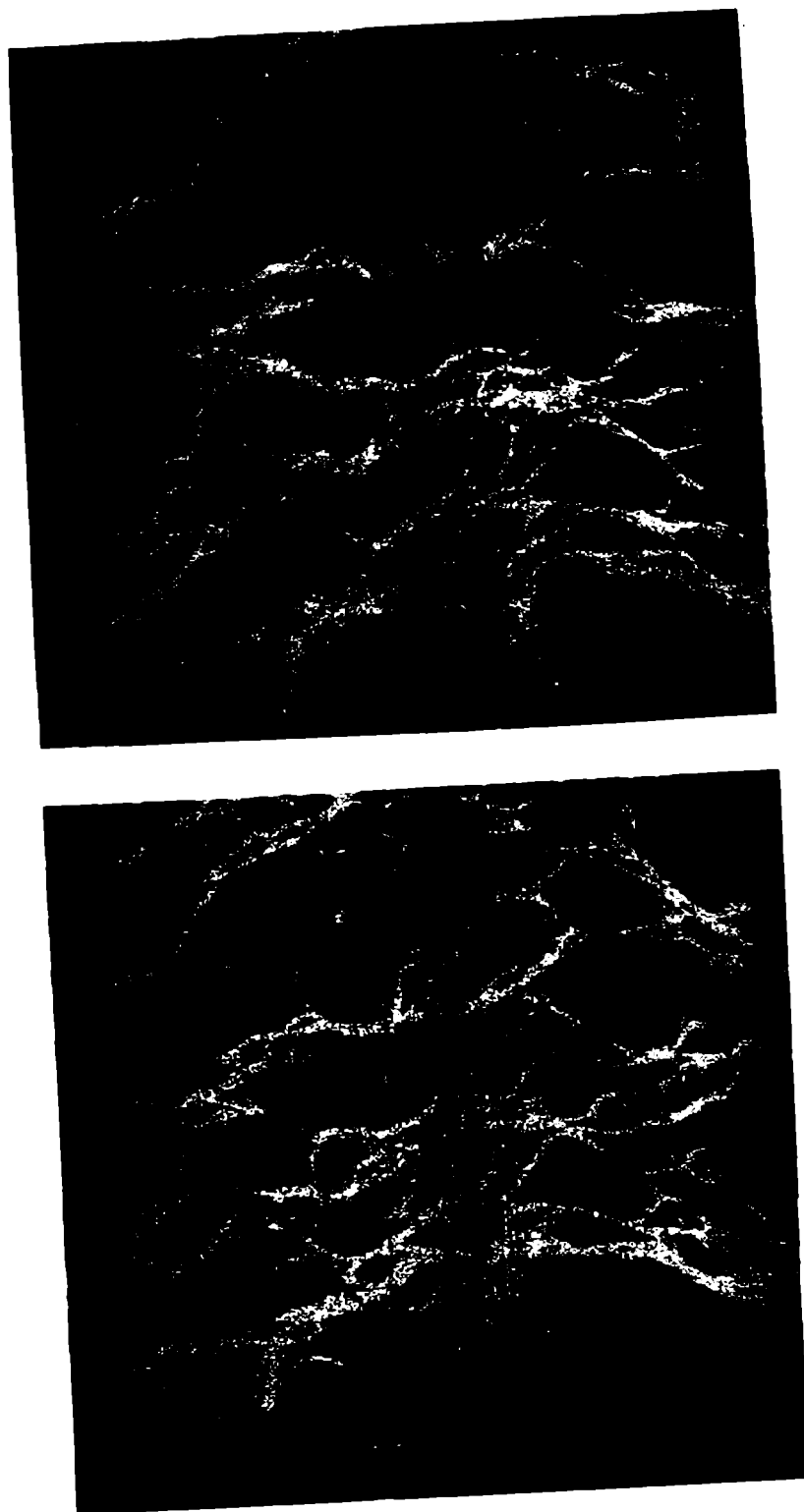


Fig. 114. Fractografía de la zona dúctil. Zricaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizando con AuPd.

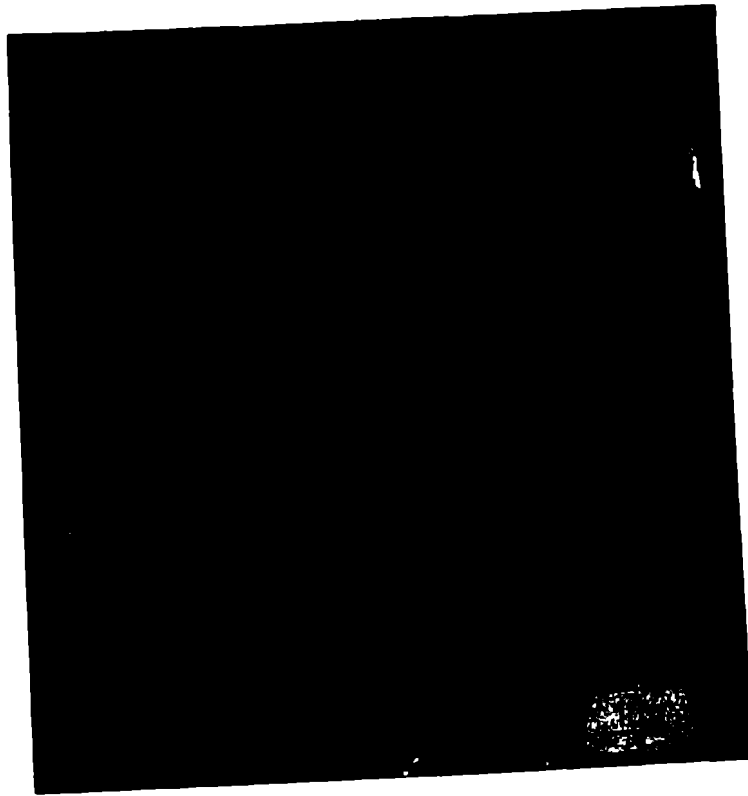


Fig.115. Micrografía de la superficie del Zircaloy-4 expuesta al ClNa 1N al traccionar con velocidad de deformación constante y con potenciales del rango pasivo. En este caso $E = 0,10 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ (La flecha indica la dirección del esfuerzo de tracción). Imagen obtenida con MEB.

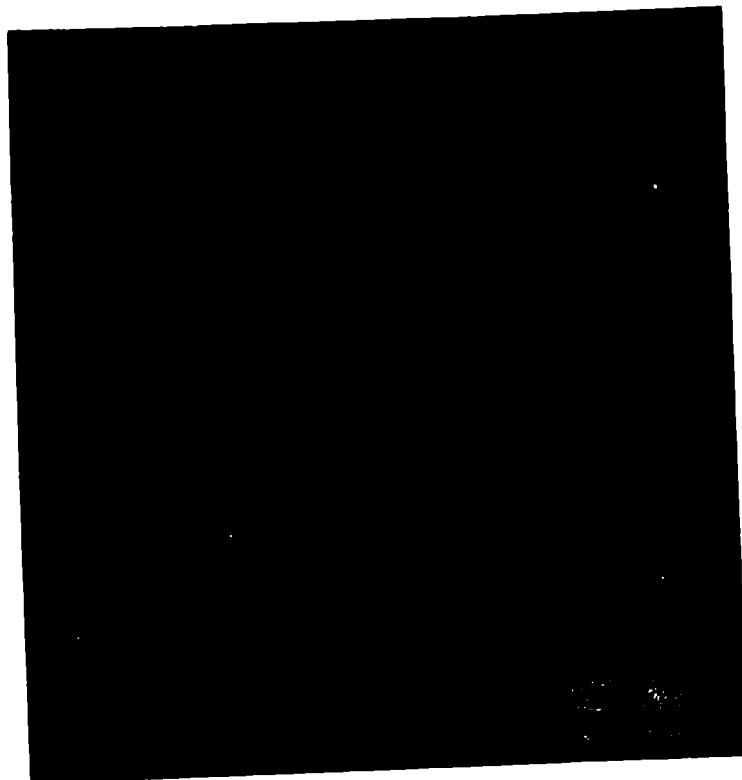


Fig.116. Ataque localizado en los límites de granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$. (La flecha indica la dirección del esfuerzo de tracción). Imagen obtenida con MEB.

rio el alto grado de deformación de los granos, la presencia de escalones de deslizamiento, cierto deslizamiento entrecruzado, e inclusive un alto grado de rugosidad superficial, indudablemente asociada con cierta rotación de los granos. Estos hechos son explicable por el alto valor de deformación alcanzado al producirse la rotura.

Las probetas traccionadas con potenciales superiores al de picado presentaban un ataque localizado iniciado en los límites de grano que en general se extendía siguiendo aquellos límites orientados en dirección aproximadamente normal a la dirección en que se efectuaba la tracción. Este ataque a medida que progresaba tendía a ramificarse y además a penetrar y a desarrollarse en los granos según ciertas orientaciones relativamente preferenciales. El aspecto típico se puede observar en la Fig.116, que corresponde a una probeta ensayada a una velocidad de tracción alta.

En ensayos con velocidades de tracción menores el ataque continuaba extendiéndose en los granos, al aumentar el tiempo de exposición en la solución, desarrollándose asimismo en los granos adyacentes, como se observa en la Fig. 117.

La densidad de zonas atacadas disminuía al disminuir la velocidad de tracción, pero correspondientemente el área de cada zona atacada era más extensa, como se observa en la Fig.118.

En general estas zonas atacadas presentaban una disolución localizada relativamente superficial, inclusive en las probetas ensayadas con bajas velocidades de tracción, es decir en las que se observaba corrosión bajo tensiones. En estos casos prevalecía el desarrollo de una fisura principal que finalmente conducía a la fractura del material. En muy escasas situaciones se observaron fisuras secundarias con cierto desarrollo. En la Fig.119 se observa uno de estos casos.

En la Fig.120 vemos el ataque hallado en el ensayo correspondiente a la Fig.92, es decir aquel en que se interrumpe la tracción al alcanzar una deformación de $\sim 1\%$, manteniéndose el potencial controlado. Simultáneamente con el desarrollo de la fisura se comienza a producir una disolución importante en la superficie, la cual evidentemente prosigue al interrumpir la tracción y como consecuencia detenerse o por lo menos atenuarse significativamente la propagación de la fisura. Además es claramente visible que la orientación macroscópica de la fisura corresponde aproximadamente a un plano perpendicular a la di-

rección de tracción. Lo más relevante es la característica que presenta dicha disolución lateral y que se aprecia comparando la Fig.121 con la Fig.122.

La Fig.121 representa el material tal como se observó al ser extraído de la celda de polarización, mientras que en la Fig.122 se lo observa con un depósito superficial de Au-Pd para mejorar la conductividad electrónica. La zona que en la Fig.121 aparece como totalmente atacada y que presenta en ciertos lugares una fuerte fluorescencia, asociada indudablemente a la presencia de un material poco conductor, es en realidad -como se ve en la Fig.122- una zona donde la disolución se ha producido por debajo de la película de óxido. Esta sólo está rota en toda la extensión de la fisura y en algunos otros sitios localizados, presentando repliegues debidos probablemente a las altas tensiones mecánicas desarrolladas en la misma. Un nuevo examen de la Fig.121 a la luz de lo anterior revela que el efecto de ninguna manera depende del recubrimiento metálico de Au-Pd.

El efecto observado se puede explicar teniendo en cuenta que en el microscopio electrónico de barrido se recoge la emisión de los electrones secundarios. Mientras que el haz de electrones primarios puede pasar a través de la película de óxido para excitar los electrones secundarios del metal dentro de la picadura, la proporción de éstos que tienen energía suficiente para atravesar la película es baja y por lo tanto da origen al contraste oscuro así observado. Cuando no se emplea el recubrimiento metálico la fluorescencia asociada al carácter no conductor electrónico del óxido es el fenómeno dominante.

En las Figs.123 y 124 se puede observar otro ejemplo de las características de este tipo de ataque y en la Fig.125, un estéreo-par permite apreciar con un aumento conveniente el ataque fuertemente orientado que presenta la aleación por debajo de la película de óxido en una zona donde la misma se ha roto mecánicamente.

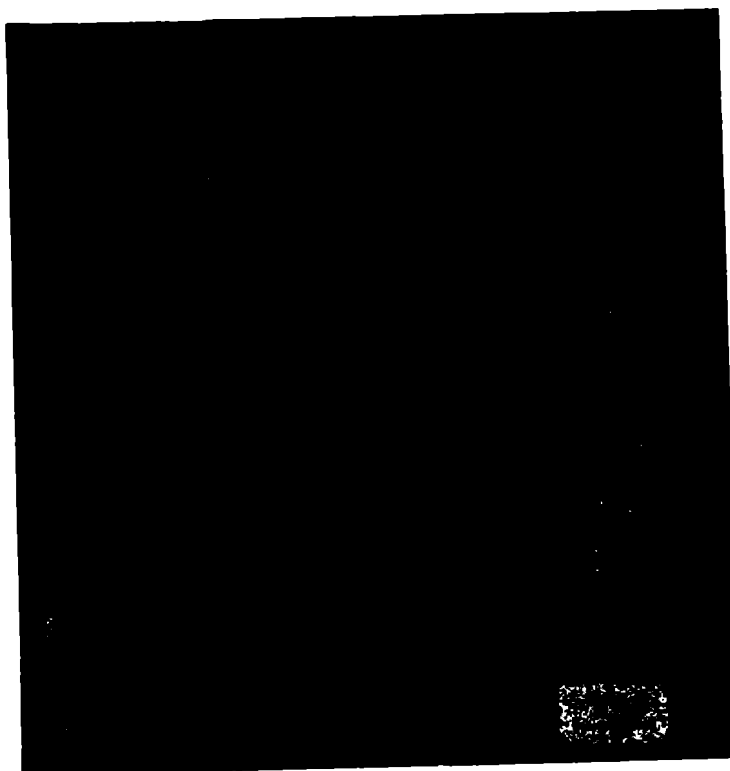


Fig.117. Ataque localizado en los límites de granos y comienzo de la extensión del mismo en los granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,33 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ (La flecha indica la dirección de tracción). Imagen obtenida con MEB.

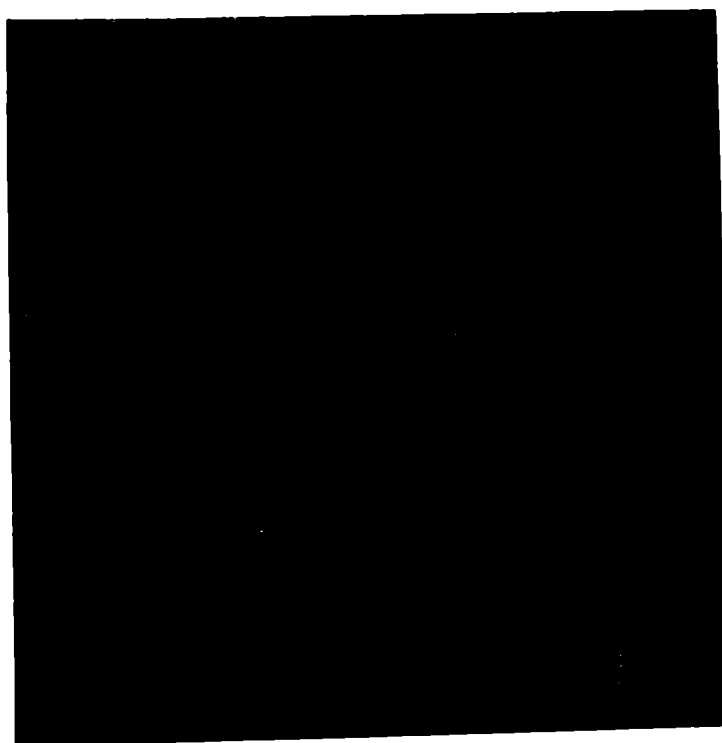


Fig.118. Ataque extendido en varios granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,36 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ (Corresponde a la iniciación de la fisura principal en una experiencia donde se interrumpe el ensayo al alcanzar $\epsilon = 1 \times 10^{-2}$; la flecha indica la dirección de tracción). Imagen obtenida con MEB.

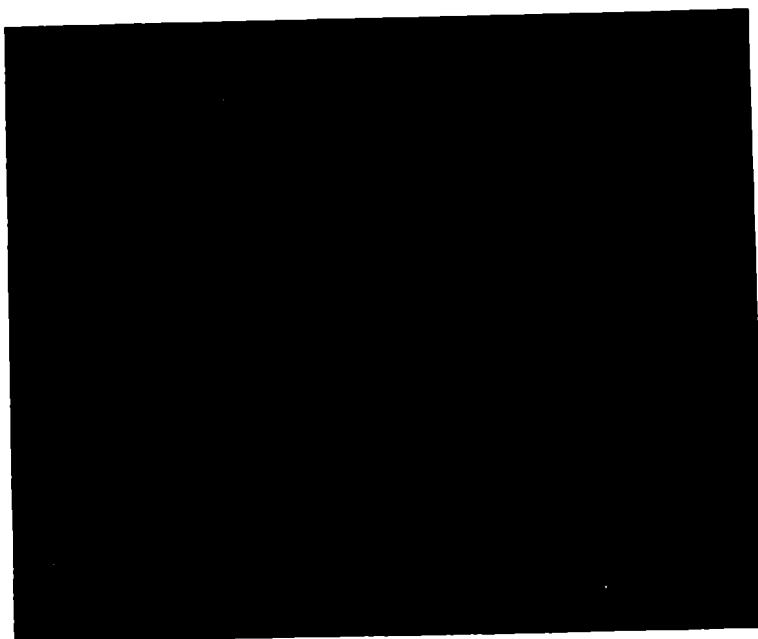


Fig.119. Iniciación y desarrollo de una fisura secundaria. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,40 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. (La flecha indica la dirección de tracción). Imagen obtenida con MEB.

■



Fig.120. Ataque observado al interrumpir la tracción. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,36 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. (Se observa la fisura principal y la extensión lateral del ataque; la flecha indica la dirección de tracción). Imagen obtenida con MEB.

•

•

•

•

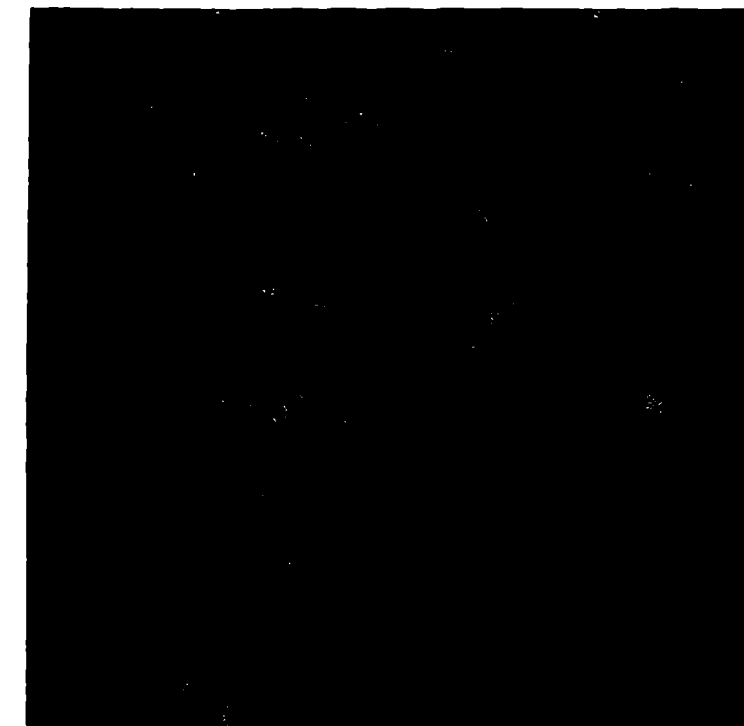


Fig.121. Ataque observado al interrumpir la tracción. Zircaloy-4 en HClNa 1N.
 $E = 0,36 \text{ V}$ y $i = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$.
 Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.

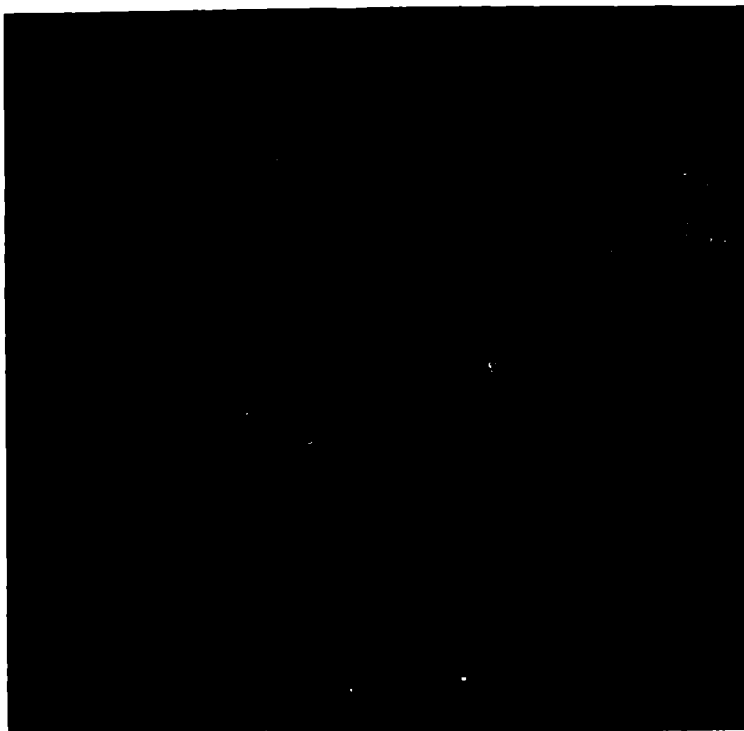


Fig.122. Ataque observado al interrumpir la tracción. Zircaloy-4 en HClNa 1N.
 $E = 0,36 \text{ V}$ y $i = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$.
 Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

1

2

3

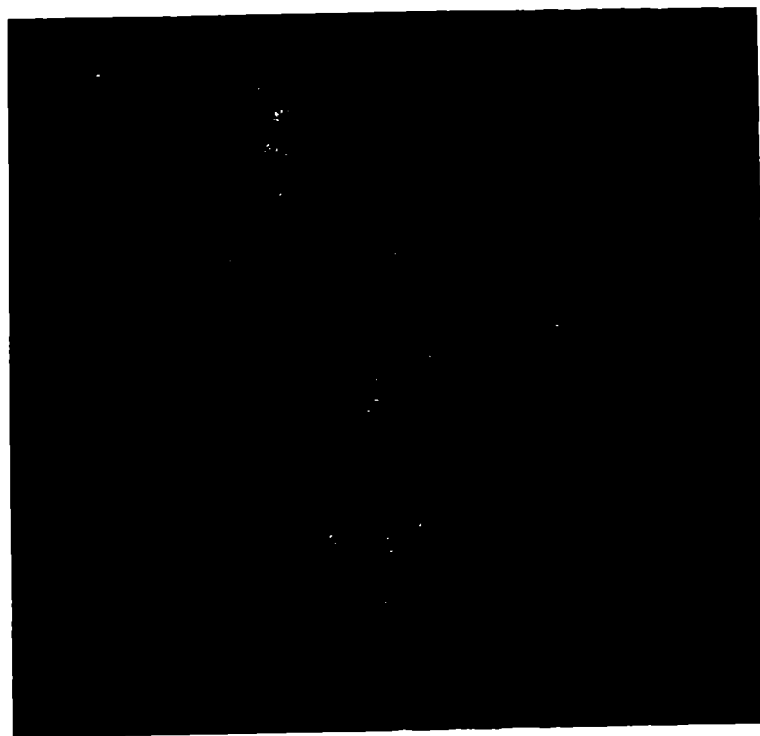


Fig.123. Ataque iniciado en límites de grano y extendido en los granos. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $t = 1,2 \times 10^{-2}$ minuto-1. (La flecha indica la dirección de la tracción). Imagen obtenida con MEB, sin metalizar.

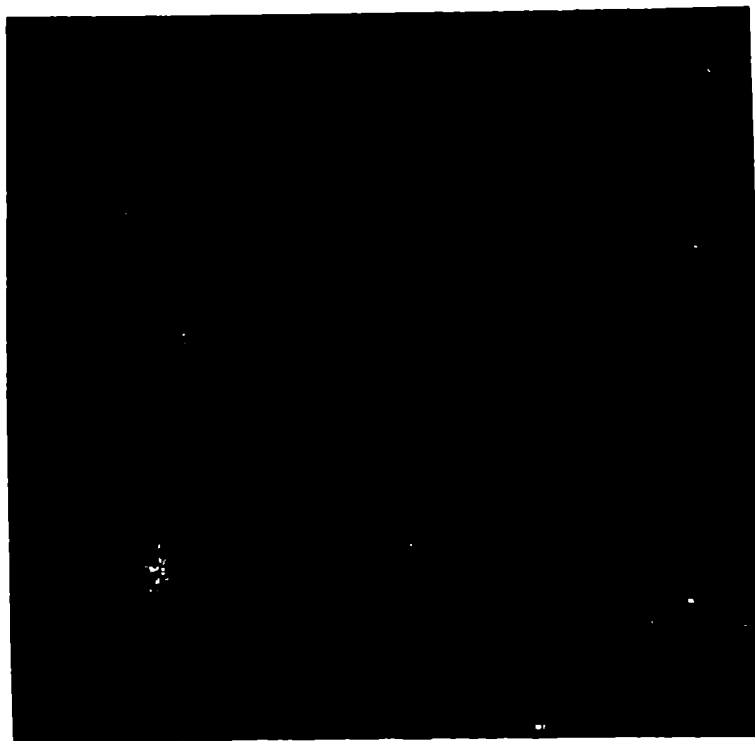


Fig.124. Ataque iniciado en los límites de granos y extendido en los granos por debajo de la película de óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $E = 0,34 \text{ V}$ y $t = 1,2 \times 10^{-2}$ minuto-1. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

•

•

•

•

•

•

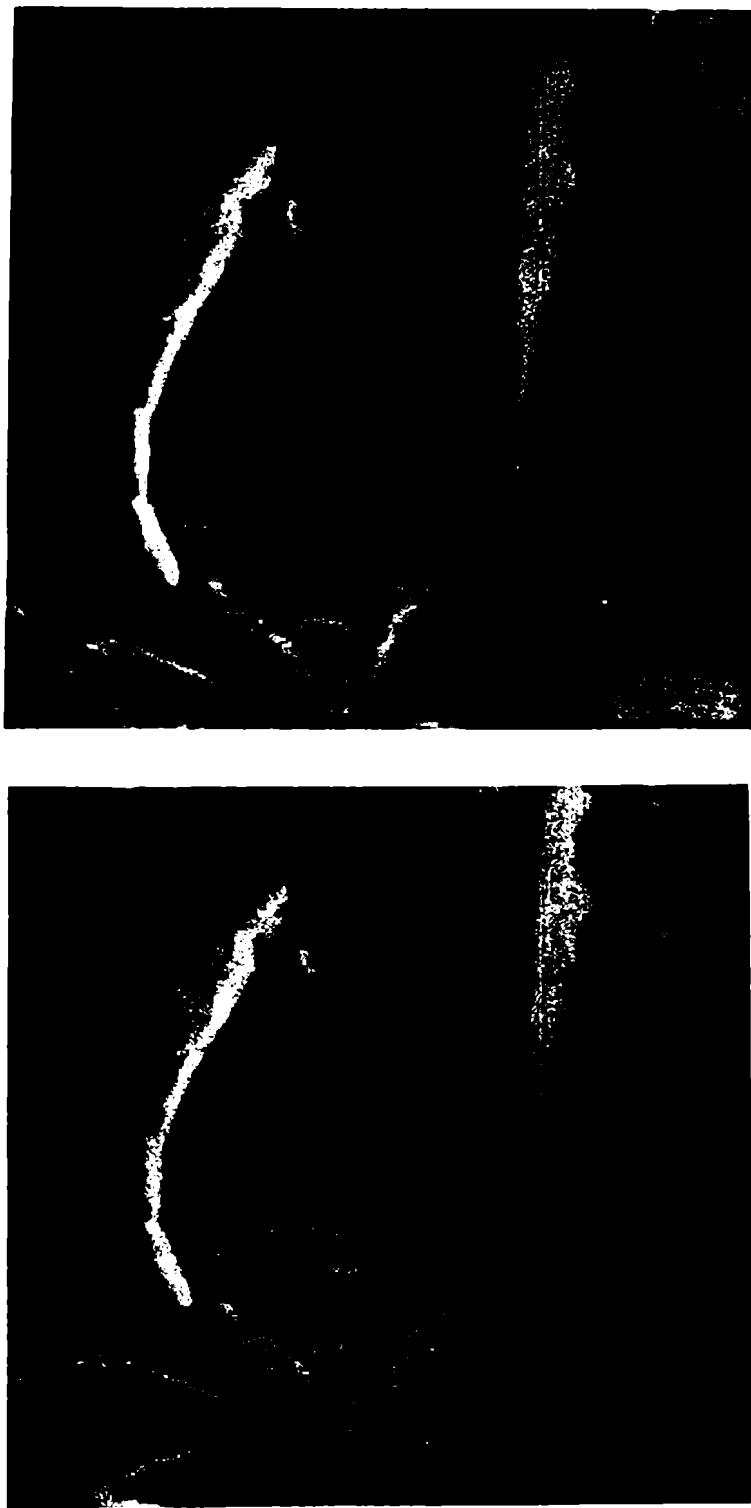


Fig.125. Ataque por debajo de la película de óxido, Zircaloy-4 en ClNa 1N.
 $E = 0,35 \text{ V}$ y $i = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par obtenido con MEB,
metalizando con Au-Pd.

CAPITULO 3

ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

1.1 Comportamiento anódico y picado del Circonio

El Circonio, como se pudo observar en la Fig.18, se mantiene pasivado en soluciones acuosas neutras de cloruros dentro de un extenso rango de potenciales a partir del potencial de corrosión. A diferencia de lo que sucede con el Hierro en las mismas soluciones⁽⁴⁵⁾ no experimenta una transición desde un estado de disolución "activa" a uno de pasividad. Su comportamiento es similar al del Aluminio⁽³⁾ y al del Titanio⁽¹⁶⁶⁾, concordando con las predicciones del diagrama de Pourbaix.

El Circonio tampoco experimenta dicha transición "activa"-pasiva en medio ácido, inclusive en soluciones concentradas de ácido clorhídrico, por lo cual difiere notablemente en su comportamiento del Titanio⁽²⁾ que se pasiva a potenciales superiores al potencial de corrosión. Tampoco se asemeja al Aluminio⁽¹⁶⁷⁾ en el cual el potencial de corrosión coincide con el potencial de picado o bien en soluciones concentradas la película pasiva presenta una velocidad de disolución alta.

A un potencial determinado, como se observa en la Fig.18, se produce el picado. En este caso el potencial obtenido es sólo 20 mV superior al hallado por métodos galvanostáticos, a pesar de tratarse de un trazado potenciocinético de la curva de polarización, probablemente porque se efectuó mediante un barrido relativamente lento del potencial. Asimismo se observa cierta dependencia de la densidad de corriente con respecto al potencial cuando se lo ensaya con potenciales superiores al de picado, dependencia que no es intrínseca al fenómeno. Como se analizará posteriormente, al menos para ^{las} densidades de corriente representadas, sino que está asociada al método empleado en la determinación.

Si se compara el gráfico de la Fig.18 con las curvas de la Fig.23, obtenidas mediante ensayos en los cuales se tracciona el electrodo, se llega a la conclusión que éstas representan verdaderas curvas de polarización anódica obtenidas con un electrodo en estado de deformación plástica, en lugar de ser

efectuadas con un electrodo estático.

Se evidencia el rango de pasividad en el cual la densidad de corriente ca si no depende del potencial, aunque es una función de la velocidad de deformación. La inexistencia de una dependencia importante respecto al potencial se advierte en la Fig.18, con potenciales superiores a 0,2 V.

También se aprecia al alcanzar un potencial de 0,37 V el ataque localizado del metal. A pesar de las diferencias en la morfología del mismo entre los especímenes traccionados y sin traccionar, como se observa en las Figs.32 y 19, es en esencia el mismo fenómeno desde un punto de vista electroquímico. El potencial de picado así obtenido es inferior al hallado en las experiencias potenciocinéticas, por las razones ya señaladas y ligeramente inferior a los datos agrupados en la Tabla I del Capítulo 1, resultando independiente de la velocidad de deformación.

Estas observaciones corroboran la posibilidad de emplear como adecuada la técnica del electrodo en deformación para la determinación de potenciales de picado, tal como fue empleada para estudiar el picado del Aluminio en soluciones de cloruros y de nitratos^(40,73) y de los aceros inoxidables en soluciones de cloruros, neutras o acidificadas con ácido sulfúrico⁽⁷⁴⁾. Posee un significadado equivalente a la técnica de raspado, que permite midiendo tiempos de repasivación determinar el potencial de picado, tal como fue empleada por Pessal y Liu⁽¹⁶⁸⁾ con aceros inoxidables y por otros autores en aleaciones de Aluminio⁽⁵⁸⁾, Zinc⁽¹⁶⁹⁾ y Cadmio⁽¹⁷⁰⁾ y en diversas aleaciones resistentes, algunas altamente aleadas -AISI 304 y 316, Hastelloy C, Incoloy, Inconel 600, Monel 400-⁽¹⁷¹⁾, en todos los casos en soluciones acuosas de cloruros.

Su importancia se revela en sistemas como los aceros inoxidables o el metal aquí considerado, Circonio, en soluciones acuosas de cloruros, sistemas en los cuales se requiere cierto tiempo para nuclear los primeros embriones de picaduras en ensayos potenciostáticos, lo que lleva a una gran irreproducibilidad de las determinaciones⁽¹²⁵⁾, pues la aceleración de dicho proceso de nucleación requiere cierto sobrepotencial con respecto al potencial de picado. Así pues, se obtienen valores altos del mismo sobre todo en experiencias donde se barre rápidamente el potencial.

Si se analiza detalladamente el comportamiento observado en el rango de pasividad y en el de picado se deben tener en cuenta los siguientes aspectos.

Es bien conocido que el Circonio en contacto con el aire forma una pelícua

la pasivante de ZrO_2 , con un espesor de aproximadamente 50 \AA ^(64,116). El Circonio se deforma plásticamente a través del movimiento de dislocaciones en los planos $|10\bar{1}0|$, que generan escalones de deslizamiento sobre la superficie metálica, cubierta por la película de óxido, tal como se observa en la Fig.30. Este proceso ha sido muy estudiado y correlacionado con los problemas de corrosión bajo tensiones en metales y aleaciones c.c.c. (Aluminio, Aceros inoxidables austeníticos, α -latones) donde el número restringido de sistemas de deslizamiento favorece la formación de escalones de suficiente altura como para producir la rotura localizada de la película pasivante^(62,63,73,194). Esta situación también se da en el Circonio, pues a pesar de tratarse de un metal h.c., al estar los especímenes policristalinos orientados en la dirección adecuada para favorecer el proceso de deformación plástica por deslizamiento, en este caso la longitudinal, el mismo no se produce por maclado. A diferencia de lo que ocurre con el Aluminio⁽⁷³⁾ no se conoce la altura de los mencionados escalones, pero como el óxido es relativamente frágil^(64,65) se produce la rotura del mismo en los escalones, tal como se observa en la Fig.32. En esos sitios se expone a la solución metal desprovisto de la película protectora de óxido.

Aquí cabe aclarar las diferencias que se observan cuando el electrodo está sometido a un potencial inferior al de picado o a uno superior.

Por debajo del potencial de picado no se produce una disolución apreciable del metal, sino la repasivación del mismo. Aunque la forma general de curvas como las de la Fig.20 es similar con ambos rangos de potencial, responden a fenómenos diferentes. Graficando la densidad de corriente en escala lineal en función del tiempo con dos potenciales del rango pasivo, se obtiene la Fig. 126 cuando se emplean las dos velocidades de deformación superiores. En la misma se observan tres zonas donde la dependencia de la densidad de corriente con respecto al tiempo corresponde a tres ecuaciones distintas.

El ascenso inicial se puede expresar de acuerdo con una ley exponencial

$$i = i_p^0 \exp(\alpha t) \quad (3.I)$$

siendo i en A/cm^2 la densidad de corriente al tiempo t , i_p^0 la densidad de corriente estacionaria antes de iniciar la tracción y α una constante que depende de la velocidad de deformación. Esta expresión es general para todas las velocidades de deformación ensayadas y para todos los potenciales empleados en el rango de pasividad, tal como surge de la comparación entre las Figs.20, 21

y 22 donde se observa inicialmente el crecimiento lineal de la densidad de corriente, expresada en escala logarítmica, con respecto al tiempo. Solamente con la velocidad de deformación más baja se observa cierto retardo en la iniciación del ascenso de corriente.

El valor de $i_p^0 = 3,5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, y con $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ resulta $\alpha = 2,2 \times 10^2 \text{ minuto}^{-1}$, pero teniendo en cuenta la Fig.23 la ecuación (3.I) se puede expresar en términos de la deformación como

$$i = i_p^0 \exp(\beta \epsilon) \quad (3.II)$$

en la cual ϵ es la deformación y $\beta = \alpha/\dot{\epsilon} = 6,0 \times 10^2$, resultando en general independiente de la velocidad de deformación.

Esta ecuación se puede interpretar cualitativamente, sobre la base del modelo de ataque en las líneas de deslizamiento expuesto en la Sección 1.4.3 del Capítulo 1. En el desarrollo del mismo efectuado por Murata y Staehle^(72,67) y esquematizado en la Fig.7, se computa un ascenso instantáneo de corriente asociado al fenómeno que ocurre en un escalón dado. Entre las suposiciones implícitas del mismo se cuenta la de que todos los escalones producidos tienen la misma altura, el mismo ángulo de emergencia con respecto a la superficie, que existe un intervalo constante entre la aparición de diferentes escalones etc., lo cual conduce inicialmente a un ascenso aproximadamente lineal de la densidad de corriente a través del tiempo, teniendo también en cuenta el fenómeno transitorio de repasivación. Pero si existe una distribución de ascensos de corriente para los diferentes procesos individuales de formación y ataque de cada escalón, sobre todo teniendo en cuenta el carácter policristalino de la muestra y la diferente velocidad de disolución que se puede presentar en granos diferentes, situación que se hace extremadamente notoria con potenciales superiores al de picado como se evidencia en la Fig.28, las ecuaciones (3.I) y (3.II) pueden ser justificadas cualitativamente.

Posteriormente el mencionado ascenso exponencial se transforma en lineal, pudiendo expresarse a través de la siguiente ecuación:

$$i = A (t - t_0) \quad (3.III)$$

en la cual A es una constante que depende del potencial y de la velocidad de deformación, como puede también apreciarse en la Fig.126. El significado en

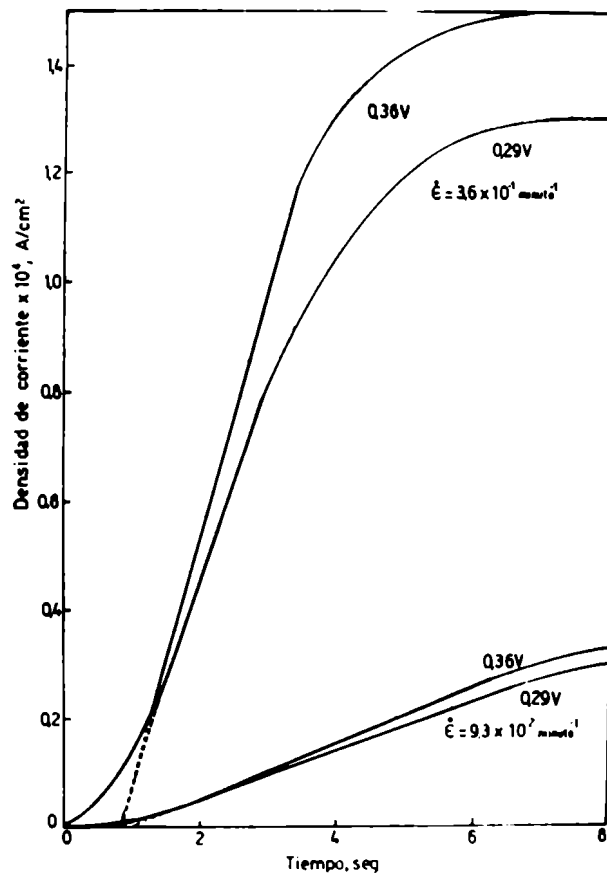


Fig.126. Densidad de corriente, representada en escala lineal, en función del tiempo, con dos potenciales del rango pasivo y con dos velocidades de deformación. Circonio en ClNa 1N.

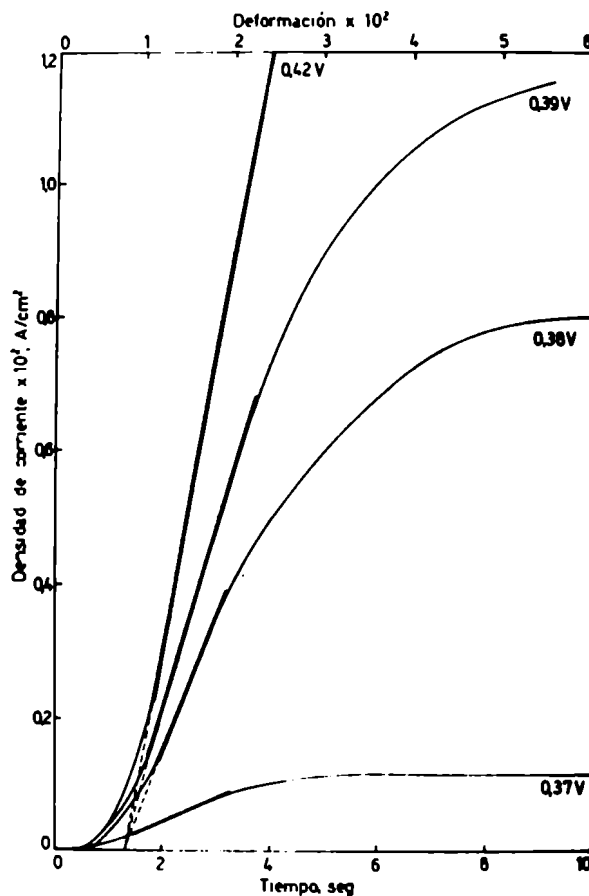


Fig.127. Densidad de corriente, representada en escala lineal en función del tiempo (o de la deformación), con potenciales igual o superiores al potencial de picado. Circonio en ClNa 1N, $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$.

términos cualitativos de esta transición está asociado a que el ataque tiende a localizarse preferentemente sobre ciertos escalones en determinados granos, que pasan a controlar en forma predominante el ataque. Mientras que A depende muy poco del potencial, es fuertemente dependiente de la velocidad de deformación, ya que está relacionada con el número de escalones que se forman en la unidad de tiempo. El significado de t_0 se puede entender, a partir de las curvas, como el tiempo de retardo con respecto al de iniciación de la tracción si la disolución en los escalones preferencialmente atacados fuese iniciada en forma simultánea. Al observar la Fig.25 se nota que la transición del comportamiento exponencial al lineal se produce para valores menores de la deformación, a medida que disminuye la velocidad de deformación. Obviamente la misma figura muestra un comportamiento anómalo para la velocidad de deformación más baja. Es a este caso al que le corresponde una mayor dispersión en ensayos diferentes con un mismo potencial. De todas maneras, no se evidencia la transición tan clara a la zona de ascenso lineal, ya que aparece apenas esbozada como se puede observar en la Fig.22 y el comportamiento exponencial se prolonga hasta densidades de corriente de casi un orden superior, para dar lugar después de una brevísima etapa lineal a una caída muy brusca de la densidad de corriente. El significado de la misma se intentará aclarar a continuación del análisis de la tercera zona de las curvas.

Como se observa en la Fig.25, a partir de cierto valor de deformación próximo a 4×10^{-2} , la densidad de corriente tiende a un valor estacionario. El mismo comportamiento fue observado por Bubar y Vermilyea⁽⁶⁵⁾ al traccionar Circonio de alta pureza en SO_4Na 1 M a -0,30 V, electrolito en el cual se conoce que el Circonio no presenta el fenómeno de picado o sea que la única reacción anódica posible es la repasivación del metal. Obtuvieron densidades de corriente estacionarias algo más de dos veces inferiores, pero las diferencias son perfectamente explicables teniendo en cuenta la diferente pureza de los metales empleados y la diferencia de aproximadamente 600 mV entre el potencial por ellos aplicado y los empleados en el presente estudio. Resultados similares han sido obtenidos con Níquel en soluciones de ácido sulfúrico⁽⁷²⁾, y a potenciales inferiores al de picado en soluciones acuosas de cloruros con Aluminio^(40,73) y acero inoxidable AISI 308⁽⁷⁴⁾, así como con Aluminio en soluciones de nitrato de sodio^(40,73).

De acuerdo con las ideas desarrolladas por Murata y Staehle^(72,67), al aplicar una velocidad de deformación constante, el número de escalones de des-

lizamiento que emergen en la superficie por unidad de tiempo es constante. Después de producido el instantáneo ascenso de corriente asociado a la aparición de un escalón, Fig.7, se completará el transitorio con cierto decaimiento de la misma, como resultado de la repasivación. La densidad de corriente constante se alcanzará cuando el número de escalones que aparecen en la unidad de tiempo sea igual al número de escalones repasivados o al menos proporcional si cierto número de escalones no alcanzan a producir la rotura de la película de óxido. Al traccionar a una velocidad de deformación constante el número de escalones repasivados en la unidad de tiempo será constante, siempre y cuando la velocidad de repasivación sea constante y por lo tanto ese número dependerá de la velocidad de deformación. En el rango pasivo, por lo menos dentro del rango de potenciales estudiados se puede considerar que la velocidad de repasivación no depende del potencial. De lo anterior se concluye que cuanto mayor sea la velocidad de deformación mayor será la densidad de corriente estacionaria y ésta no dependerá del potencial. Asimismo, la relación entre la velocidad de deformación y la densidad de corriente estacionaria debe ser lineal, y ello es lo que se observa en la Fig.24 y está expresado en la ecuación (2.I).

El coeficiente de ϵ que representa la pendiente de la mencionada ecuación lineal, resulta ser $2,07 \times 10^{-2}$ Culombios/cm² si ϵ se expresa en seg⁻¹ y es la cantidad de electricidad asociada a la repasivación cuando la densidad de corriente alcanza valores estacionarios, es decir para una deformación igual a 4% como se observa en la Fig.25. Se podría efectuar una estimación aproximada de la cantidad de electricidad puesta en juego en cada proceso individual de repasivación de un escalón, si se conociese la densidad superficial de escalones repasivados.

Se puede estimar la densidad superficial de escalones de deslizamiento para una deformación dada^(66,175). Así para un metal hexagonal con una deformación del 4% la densidad superficial puede alcanzar aproximadamente 10^4 escalones/cm², con lo cual la cantidad de electricidad asociada a la repasivación de cada escalón resulta ser

$$k \frac{2,07 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2}{2,5 \times 10^5 \text{ escalones/cm}^2} \approx 0,08 \text{ k } \mu\text{C/cm}^2$$

en la cual k representa la fracción de escalones repasivados con respecto al número de escalones emergentes en la unidad de tiempo.

Esto permitiría en experiencias comparativas evaluar la cantidad de elec-

tricidad asociada a la repasivación de cada escalón, pero subsisten dos términos que no se conocen. Por un lado la corriente instantánea, que aparece esquematizada en la Fig.7 y, por otra parte, el tiempo requerido para la repasivación, admitiendo que dicho proceso pueda estar representado por una exponencial decreciente tal como es postulado por Murata⁽⁷²⁾. De todos modos, resulta evidente que este enfoque sólo puede ser utilizado para complementar mediciones de la cinética de repasivación.

En tanto que la mayoría de los parámetros mencionados en el análisis precedente, aún cuando no son fácilmente evaluables (como por ejemplo el número de escalones que aparecen en la unidad de tiempo) pueden ser relacionados más o menos directamente con magnitudes macroscópicas medibles (en el citado ejemplo la velocidad de deformación), lo que tiene un significado impreciso es la velocidad de repasivación. En el mencionado modelo es de importancia capital porque de la misma depende la profundización del ataque como se esquematizó en la Fig.7, del Capítulo 1. Como se señaló anteriormente en el rango pasivo parece no depender del potencial; no está claro si depende de la velocidad de deformación o si para determinadas velocidades lo que sucede es que no se manifiesta. En el Circonio, de acuerdo con lo que surge de los ensayos efectuados a la más elevada velocidad de deformación, $3,6 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹, se requieren del orden de los 3 a 4 segundos para que la repasivación comience a influir, es decir, para que se produzca el apartamiento del comportamiento lineal, como se observa en la Fig.126. Un enfoque similar es el empleado por Hoar y Jones⁽³¹⁾ para analizar sus resultados con aceros al carbono en soluciones de hidróxido de sodio en ebullición y comparar el lapso en el cual la repasivación comienza a influir con el que surge de los estudios efectuados con el mismo acero pero en nitratos por Hoar y Galvele⁽³⁰⁾. En estos casos los tiempos estimados son del orden de 10 y 60 seg., respectivamente.

La conclusión que se desprende es que se necesitaría una medición totalmente independiente para determinar la cinética de repasivación. Intentos en ese sentido han sido efectuados por Beck^(140,142,172) a fin de estudiar la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Titanio.

Los picos de densidad de corriente observados en los ensayos efectuados a una velocidad de deformación de $1,1 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ pueden dar lugar a considerar que la cinética de repasivación está influyendo mucho cuando las velocidades de deformación son bajas. Se produciría una suerte de retardo de la repasivación, en tanto que la disolución prosigue con el aumento de corriente a ella

asociado hasta que se inicia la repasivación traduciéndose en un descenso brusco de la densidad de corriente, para finalmente alcanzar los valores estacionarios compatibles con la validez de la ecuación (2.1).

En resumen, por debajo del potencial de picado el efecto de la deformación es localizar la disolución en los escalones de deslizamiento, pero el proceso termina siendo controlado por la cinética de repasivación, de modo que no se traduce en un ataque localizado. Esta conclusión hace inaplicable al caso del Circonio, como también se señaló respecto al Aluminio⁽⁷³⁾ cualquier modelo que atribuya el picado a la existencia de fallas mecánicas en la película⁽¹⁷³⁾ o a un efecto de contaminación asociado a la migración preferencial de los iones cloruro en el fuerte campo eléctrico establecido a través del óxido⁽¹⁷⁴⁾, como los postulados para explicar el picado del Aluminio. Hasta cierto potencial determinado, el potencial de picado, la repasivación es el fenómeno controlante y en cierto modo la película de óxido se comporta como una barrera inerte, que aparte de proteger al metal de la corrosión generalizada, se vuelve a reconstruir. Esto sucede apenas producida una rotura exprofeso (traccionando o raspando la superficie del metal) o como resultado de la creación dinámica de diferentes fallas, en un electrodo estático, en una situación permanente y espontánea de disolución y formación, cuyo estado estacionario está representado por la densidad de corriente pasiva i_p^0 , siempre y cuando el potencial sea inferior al de picado. La existencia de dichas fallas, así como el papel de los factores que las provocan ha sido examinado por diferentes autores^(176,181).

A fin de analizar el significado de las curvas obtenidas para potenciales superiores al de picado también conviene realizar una representación de la densidad de corriente en escala lineal en función del tiempo. La misma se observa en la Fig.127 y corresponde al empleo de una velocidad de deformación de $3,6 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹. Nuevamente se observan tres zonas en las cuales la dependencia de la corriente con respecto al tiempo es distinta.

En la zona exponencial, a pesar que la interpretación es en rasgos generales equivalente a la efectuada para el rango de pasividad se debe tener en cuenta lo siguiente. El valor de densidad de corriente estacionaria a partir del cual se inicia la tracción no corresponde, debido al procedimiento experimental, a una densidad de corriente propia de la zona de picado -ya sea estacionaria o instantánea- sino a la densidad de corriente estacionaria de la zona pasiva i_p^0 . La ecuación aunque describe el comportamiento está afectada por el tipo de procedimiento experimental empleado.

Le sigue a continuación la zona lineal, que por lo tanto se puede representar mediante una ecuación formalmente idéntica a la (3.III).

$$i = A^* (t - t_0) \quad (3.IV)$$

en la cual A^* es una constante que depende del potencial y de la velocidad de deformación. A diferencia de lo observado en el rango pasivo A^* depende fuertemente del potencial. Evidentemente está relacionada con la velocidad de deformación al depender del número de escalones que se forman en la unidad de tiempo, pero en la zona de picado la disolución acelerada en los escalones de deslizamiento es el fenómeno predominante, de allí la gran influencia del potencial sobre la densidad de corriente. Por otra parte t_0 tiene el mismo significado que en el rango de pasividad; la diferencia que se observa con 0,37 V es explicable teniendo en cuenta que con este potencial, el potencial de picado, las determinaciones tienen mucha dispersión.

La ecuación (3.IV) puede ser generalizada para las tres velocidades de deformación utilizadas, expresándola así:

$$i = B^* (\epsilon - \epsilon_0) \quad (3.V)$$

en la cual $B^* = A^*/\dot{\epsilon}$ depende del potencial pero es relativamente independiente de la velocidad de deformación, aunque se observa cierta desviación que se acentúa a la velocidad más baja, tal como lo muestra la Fig.128, en la cual se han representado algunas de las curvas. ϵ_0 significa la deformación umbral a partir de la cual se produciría el ascenso de la corriente en los escalones preferencialmente atacados, si no existiese a deformaciones menores una distribución algo más general del ataque sobre los restantes escalones. Su valor se encuentra comprendido entre 5 y 7×10^{-3} .

Por último se produce la transición a la zona donde la corriente alcanza un valor estacionario. A diferencia del comportamiento observado en la zona pasiva la densidad de corriente estacionaria es fuertemente dependiente del potencial, mientras que la velocidad de deformación ejerce una influencia menor. Así, observando la Fig.25, se comprueba que al aumentar la velocidad de deformación de $1,1 \times 10^{-2}$ a $3,6 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹, mientras que en el rango pasivo la densidad de corriente estacionaria se incrementa 30 veces, a potenciales superiores al de picado es sólo 5 veces superior.

Mientras que por debajo del potencial de picado resultó relativamente simple explicar porqué la corriente alcanza un valor estacionario, ya que ello está asociado a la repasivación de los escalones de deslizamiento, con potenciales superiores se deberían tener en cuenta otros aspectos. En sistemas como los de aceros de bajo carbono en soluciones de nitratos o hidróxidos alcalinos en ebullición⁽³⁶⁾ el efecto de dichos aniones es retardar la velocidad de repasivación; es así que el apartamiento de la linealidad en las curvas densidad de corriente/tiempo que se observa cuando se los tracciona con velocidades de deformación bajas, unido a cierta tendencia a alcanzar corrientes estacionarias, son totalmente explicables en términos de un proceso de repasivación, sobre todo teniendo en cuenta el rango de potenciales en los cuales se produce. Ese rango tiene como límite inferior el potencial de Flade, es decir, se trata de potenciales en los cuales el estado estacionario del metal en ausencia de la deformación plástica es de pasividad.

En el caso del Circonio traccionado a potenciales superiores al de picado, la observación del comportamiento con velocidades de tracción bajas sugiere que la repasivación está influyendo aún a dichos potenciales siempre y cuando no sean muy superiores al potencial de picado, pues como se observa en las Figs.21 y 22 se produce un decaimiento de la densidad de corriente a partir de cierta deformación. Sin embargo, especialmente a potenciales más elevados no se podría descartar la influencia de efectos difusionales que controlan la disolución, dejando de lado el hecho que todas las curvas corriente/tiempo están afectadas por la caída óhmica cuando se alcanzan altas densidades de corriente, ya que no se tiene una compensación de la misma.

El extremado incremento de la corriente estacionaria que se observa con ligeros aumentos del potencial, de acuerdo a la Fig.23, se puede interpretar teniendo también en cuenta la curva de polarización anódica de la Fig.18. En ambos casos se puede considerar en una primera aproximación, que el aumento de la corriente estacionaria o "cuasi-estacionaria" se debe esencialmente al aumento en la densidad de sitios atacados, o sea del área en que efectivamente se produce la disolución. Esto conduciría a una ecuación donde

$$E = E' + b \log (I/S') \quad \text{para } E \geq E_p \quad (3.VI)$$

en la cual I es la corriente en Amperios y S' es el área efectiva de disolución por picado, siendo b una constante. Esta conclusión coincide con lo que

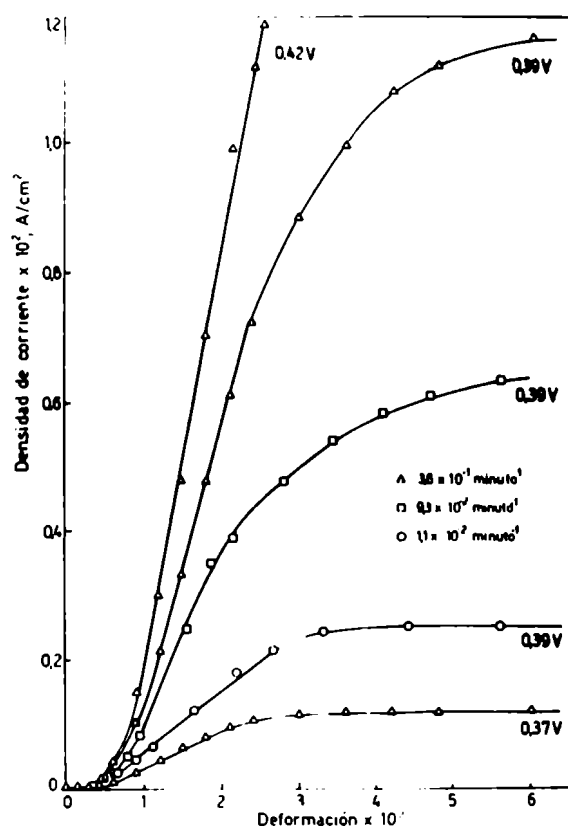


Fig.128. Densidad de corriente, representada en escala lineal, en función de la deformación, con algunos potenciales superiores al de picado y diferentes velocidades de deformación. Circonio en ClNa 1N.

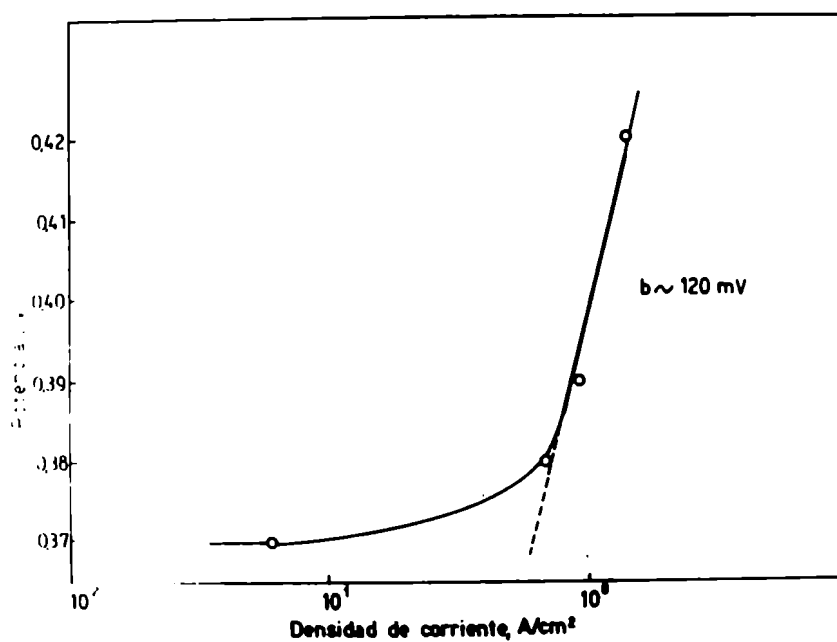


Fig.129. Densidad de corriente sobre el metal libre de óxido en función del potencial. Circonio en ClNa 1N.

se prevee respecto al comportamiento de un electrodo en deformación, ya que para un potencial dado el aumento de la deformación implica un aumento del número de escalones que emergen a la superficie y por lo tanto un aumento en la densidad de escalones atacados o sea del área efectiva de ataque.

Lo anterior implica que para cada valor del potencial la densidad de corriente en una picadura o en un escalón desprovisto de óxido es constante. Para calcularla se deben tener en cuenta dos aspectos. En primer lugar que la corriente medida experimentalmente corresponda a una situación donde el proceso prevaleciente sea la disolución y no esté afectada por otros factores que pueden ser controlantes: repasivación, control difusional. Indudablemente esto no sucede en la zona donde se tiene una corriente estacionaria, sino en la región de la curva corriente/tiempo en la cual se produce el ascenso lineal de la corriente. El segundo aspecto es la evaluación del área efectivamente atacada. En este caso se debe recurrir a un modelo. Una aproximación adecuada parece ser la empleada por Bubar y Vermilyea⁽⁶⁴⁾, aplicada posteriormente al problema de corrosión bajo tensiones de los aceros de bajo contenido de carbono^(30,31) y del acero inoxidable AISI 304^(75,76) para calcular el área de metal desprovisto de la película de óxido por la rotura mecánica de la misma.

La ecuación deducida por Bubar y Vermilyea⁽⁶⁴⁾ expresa

$$A' = 1 - (l_0/l)^{1/2} \quad (3.VII)$$

donde A' es la fracción de área desprovista de óxido, l_0 es la longitud inicial del espécimen y l es la longitud a un tiempo t . Esta ecuación se puede expresar aproximadamente en términos de la deformación $\epsilon = (l - l_0)/l_0$; tenemos entonces:

$$A' \approx \epsilon/2 \quad (3.VIII)$$

Esta aproximación resulta válida hasta $\epsilon \approx 0,3$. Los detalles de toda la deducción pueden consultarse en el Apéndice C.

Por otra parte la densidad de corriente para el metal en deformación $i(t)$ está dada en función del tiempo por

$$i(t) = A'(t) \cdot i' + A_p(t) \cdot i_p \quad (3.IX)$$

en la cual i' es la densidad de corriente sobre el metal libre del óxido y por lo tanto independiente de la deformación, dependiendo solamente del potencial; A' y A_p son, respectivamente la fracción de área desprovista del óxido y la cubierta por la película pasivante de óxido, que por lo tanto dependen del tiempo o de la deformación y i_p es la densidad de corriente sobre la película pasivante.

Con potenciales superiores al de picado la contribución del segundo término en la ecuación (3.IX) es despreciable, por lo cual queda reducida a

$$i(t) = A'(t) \cdot i' \quad (3.X)$$

la cual teniendo en cuenta la ecuación (3.VIII), puede escribirse

$$i(\epsilon) = i' \cdot \epsilon/2 \quad (3.XI)$$

Esta ecuación expresa efectivamente el comportamiento observado en el rango lineal de ascenso de la densidad de corriente, de acuerdo con la ecuación (3.V), y por lo tanto permite el cálculo de la densidad de corriente sobre el metal libre del óxido o sea i' .

A pesar de que aparece planteada con una aplicación general, independiente de la velocidad con que se efectúa la tracción, de acuerdo a la Fig.128, con velocidades de tracción bajas se produce cierta desviación. Por lo tanto el cálculo de la densidad de corriente sobre el metal desprovisto de óxido resulta conveniente efectuarlo con los datos de los ensayos efectuados a la velocidad de deformación superior, a fin de evitar cualquier interferencia por efectos de repasivación o eventualmente del control difusional. Solamente se debe tener en cuenta el significado de ϵ_0 por lo cual

$$i' = \frac{2 i(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon_0} \quad (3.XII)$$

o sea

$$i' = 2 B^* \quad (3.XIII)$$

Si se tiene en cuenta la dependencia ya señalada de B^* con respecto al potencial, inmediatamente se advierte que i' depende del potencial y caracteriza unívocamente la velocidad de disolución del Circonio en solución de ClNa 1N con potenciales superiores al potencial de picado, cuando se expone el metal

libre de la película de óxido a la solución; expresa también la densidad de corriente que se prevee que existe en el fondo de una picadura en ese medio.

A partir de las curvas de la Fig.127, mediante las ecuaciones (3.XII) ó (3.XIII), se puede obtener el valor de i' en función del potencial, cuya representación se observa en la Fig.129. Excepto para el potencial de picado, 0,37 V, los valores restantes se alinean sobre una recta de Tafel con una pendiente de aproximadamente 120 mV. Así la densidad de corriente en una superficie metálica libre del óxido o en una picadura resulta ser aproximadamente 1 A/cm².

En picaduras producidas en aceros inoxidable, distintos autores hallaron una dependencia logarítmica de la densidad de corriente en función del potencial.

Con Fe-16Cr en SO₄Na₂ 0,7N + ClNa 0,2N⁽¹⁷⁷⁾ se obtuvo una pendiente $b = 200$ mV, dentro de un rango de potenciales de aproximadamente 200 mV que se inicia a partir del potencial de picado. En un acero inoxidable austenítico Fe-18Cr-10Ni, tanto con ClNa 1N como con ClNa 1N + SO₄H₂ 1N⁽¹⁷⁸⁾, la pendiente resultaba igual a 87 mV dentro de un rango equivalente de potenciales, siendo la densidad de corriente en el potencial de picado igual a 0,5 A/cm². Se menciona⁽¹⁷⁸⁾ que a potenciales aún superiores se alcanzaría un valor constante. El mismo fue medido por Sato y col.⁽¹⁷⁹⁾ quienes hallaron 8 A/cm². No se ha podido establecer un modelo convincente para explicar la dependencia con el potencial ni los valores mencionados, por cierto altos, que adopta b .

Los ensayos efectuados en solución de ClNa 1N tamponada, tal como se puede observar en la Fig.26, muestran que no se modifica el potencial de picado con respecto al hallado en ausencia del tampón. Además el comportamiento en el rango pasivo es similar, alcanzándose una densidad de corriente estacionaria aproximadamente igual. Sin embargo, la constante A de la ecuación (3.III) -que da la pendiente en la zona lineal del ascenso de corriente- es sensiblemente inferior, lo cual evidencia que la disolución está afectada por el control del pH, aunque también en este caso predomina la repasivación.

El mencionado efecto del pH es realmente significativo en el rango de potenciales superiores al picado. Como surge de la Fig.27, solamente se presentan el ascenso exponencial y luego el lineal; el pH controla la velocidad de disolución de manera tal que sin haberse alcanzado la situación de saturación, que origina la corriente estacionaria, se produce la fractura dúctil del espécimen. Esto se expresa en una sensible disminución de B^* y por ende de i' , la densidad de corriente en el metal libre de óxido con respecto a los valores ob

servados en ausencia del tampón. Así, con 0,38 V, $i' = 7,2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ al estar el pH controlado con valores cercanos a la neutralidad, o sea, que resulta casi 10 veces inferior a la densidad de corriente hallada para el metal libre de óxido, cuando el pH no se controla.

Por otra parte, como se pudo observar en las Figs.36 y 37, la morfología del ataque se modifica sustancialmente. Aunque probablemente iniciado en algún escalón de deslizamiento que provocó la rotura localizada de la película de óxido, el ataque prosigue en forma aproximadamente hemisférica. El efecto del control del pH se evidencia por la presencia de productos de corrosión insolubles que precipitarían más fácilmente en un medio con un pH menos ácido.

En cambio, la morfología del ataque observado en las soluciones de ClNa sin tampón evidencia la existencia de un ataque preferencial en las líneas de deslizamiento. Este ataque evidentemente se localiza en algunos escalones de la superficie metálica, aparentemente los más favorecidos por razones de orientación y reactividad. Las condiciones locales en cuanto a composición del electrolito, así como las propiedades de la red metálica favorecerían la disolución altamente orientada que se observa en el fondo de los canales formados en los escalones de deslizamiento como lo evidencia la Fig.34. Estos factores también explicarían la disolución transversal a los mismos que se observa sobre la superficie.

Lo que se evidencia claramente es que la composición del electrolito en las áreas atacadas es determinante de la velocidad de disolución. Surge como preponderante la presencia de iones hidrógeno, según resulta de comparar las experiencias con y sin tampón.

El potencial de picado no depende del pH, según los datos de la Tabla I, Capítulo 1 y también en el Circonio, como ha sido comprobado con diversos metales y aleaciones^(46,50) el pH existente en una picadura estaría determinado por la hidrólisis de los iones metálicos producidos por la disolución, independientemente del pH en el seno de la solución. La modificación de ese pH local en el Circonio, no se traduce en un cambio en el potencial de picado, sino en una modificación de la velocidad de disolución. Asociada a la misma se evidencia una modificación en la morfología del ataque que origina las picaduras hemisféricas.

En resumen, el comportamiento hallado al traccionar el Circonio en ClNa, depende del potencial. Por debajo del potencial de picado la repasivación del

metal es el proceso dominante, de modo tal que la deformación tiene poca influencia sobre el comportamiento anódico. Se observa el aumento de la corriente, pero no se produce corrosión localizada.

Con potenciales superiores al de picado el comportamiento es similar al descrito por Wexler y Galvele⁽⁷³⁾ en condiciones de una nucleación difícil del picado. La deformación produce un incremento elevado de la densidad de corriente debido a la disolución anódica del metal libre de óxido en los escalones de deslizamiento, en tanto que el óxido se comporta como una barrera inerte. Al ser traccionado a estos potenciales, el ataque se localiza preferencialmente en los mencionados escalones y se crean las condiciones que conducen a la corrosión bajo tensiones transgranular.

Por cierto, con potenciales demasiado elevados con respecto al de picado el ataque se generalizaría al resto de la superficie y en esas circunstancias se podría hablar de una competencia entre los dos fenómenos, en la cual terminará predominando el picado al estar favorecida una disolución más general que inhibirá el crecimiento de las fisuras.

1.2 Comportamiento anódico y picado del Zircaloy-4

1.2.1 El potencial de picado y su relación con la corrosión bajo tensiones

Se determinó mediante diversos métodos el potencial de picado del Zircaloy-4, métodos que brindaron además la posibilidad de analizar el comportamiento anódico en soluciones de ClNa 1N.

En primer término, mediante ensayos potencioestáticos se comprobó de acuerdo a lo que se observa en la Fig.38- que el comportamiento anódico del Zircaloy-4 es esencialmente similar al del Circonio. Se halló que en general, en soluciones desgasadas, el potencial de corrosión era inferior al obtenido con Circonio. Las densidades de corriente en la zona pasiva no pueden ser comparadas directamente por la diferencia existente entre los métodos empleados en cada caso, pero se puede concluir que la presencia de los aleantes no afecta la pasividad del Circonio y que el óxido formado como película pasivante tiene una extrema estabilidad ya que su corriente de disolución en condiciones estacionarias es $1,3 \times 10^{-8}$ A/cm².

En la curva de la Fig.38 se observa un potencial de picado de 0,34 V, pero en general los valores obtenidos son muy variables, estando asociados a que la nucleación de los primeros gérmenes de picadura en experiencias potencioestáticas requiere tiempos de inducción muy largos (desde decenas de minutos a horas) cuando el potencial aplicado corresponde al potencial de picado. Además resulta evidente la casi nula dependencia de la densidad de corriente con respecto al potencial, lo cual fue confirmado mediante los ensayos intensioestáticos

En los mencionados ensayos se confirmó el potencial de picado 0,34 V, aunque con la densidad de corriente más baja 1×10^{-6} A/cm² la oscilación del potencial era de ± 15 mV alrededor del potencial de picado y el tiempo para alcanzarlo a partir del potencial de corrosión era del orden de las 3 horas.

Por último, con el empleo del electrodo en deformación en condiciones potencioestáticas se obtuvo un valor de 0,33 V para el potencial de picado. La representación de la Fig.51, como ya se observó con el Circonio, corresponde a una verdadera curva de polarización, aunque obtenida con el electrodo en estado de deformación plástica. El comportamiento observado en el caso del Circonio está aún más acentuado en la aleación, ya que en la zona pasiva la densidad de corriente estacionaria no depende del potencial. Empero con un potencial apenas 10 mV superior, es decir, con el potencial de picado, las densidades de corriente estacionarias aumentan en más de dos órdenes. En realidad, una observación más cuidadosa de la Fig.50 muestra que por encima del potencial de picado las corrientes apenas están alcanzando un valor estacionario cuando se produce la fractura dúctil de la aleación. Eso llevó a adoptar un valor arbitrario de deformación para construir la curva de la Fig.51, a partir de la familia de curvas de la Fig.50.

En resumen, con las limitaciones señaladas los tres métodos mencionados permiten determinar el potencial de picado al alcanzar un valor estacionario las variables dependientes de cada caso: corriente o potencial. La ventaja adicional del electrodo en deformación, además de la reproducibilidad en la medición del potencial de picado reside en la posibilidad de evaluar la densidad de corriente en una picadura mediante un enfoque similar al desarrollado con el Circonio.

Antes de considerar este último aspecto es conveniente examinar las características del ataque que se observa en los diferentes casos. Las Figs.40 y 47

muestran que no existe ninguna diferencia significativa entre las picaduras obtenidas en ensayos potestostáticos e intensiostáticos. Sin embargo, el examen de la Fig.46 revela que la iniciación del ataque se produce en los límites de granos para luego extenderse de una manera muy irregular hacia el interior de los mismos, cubriendo eventualmente granos adyacentes cuando se ha desarrollado lo suficiente. Este hecho, la iniciación intergranular del ataque es una característica propia del Zircaloy-4 que lo diferencia del Circonio. Otro aspecto llamativo de las picaduras observadas en Zircaloy-4, que también se puede encontrar en el Circonio aunque en forma menos evidente, es el desarrollo de las picaduras por debajo de la superficie del óxido. Esta morfología del ataque no ha sido muy citada en la literatura sobre picado, aunque puede ser una característica general de ciertas aleaciones muy pasivas.

En aceros inoxidables, cuando el potencial es el de picado, se han observado⁽¹⁸⁰⁾ picaduras hemisféricas cubiertas con una delgada película de óxido, que sólo presentan un orificio central y algunos más pequeños ubicados al azar como única comunicación del electrolito presente en la picadura con el resto de la solución. Sato y col.⁽¹⁷⁹⁾ mencionan que a potenciales más elevados las picaduras no presentan la mencionada película, justamente en las condiciones de potencial en las cuales la densidad de corriente en las picaduras se torna independiente del potencial. Evidentemente la mencionada disolución por debajo de la película pasivante, aparte de constituir para la solución electrolítica una zona de acceso mucho más restringida que con otras morfologías de picaduras (hemisféricas, geométricas, etc.), implica que la mencionada película es realmente una barrera inerte. Si la contaminación del óxido por los iones cloruro fuese controlante del ataque no habría razón alguna para que la película subsistiese en las condiciones de potencial y concentración de iones cloruro e hidrógeno que prevalecen dentro de la picadura. Por otra parte la morfología de ataque que estamos analizando obliga a cuestionar seriamente el modelo de picado que Vetter y col.⁽¹⁸¹⁾ generalizaron a partir de sus experiencias con Hierro en soluciones tamponadas de cloruros. Un punto de partida decisivo en el desarrollo del mismo era la observación, en micrografías de picaduras hexagonales de tamaño muy pequeño (2 a 4 μ), de una zona de aproximadamente 100 Å donde la superficie pasiva exterior se transformaba gradualmente en la superficie interna de la picadura. De dicha transición, producida en una distancia tan pequeña, desprendían la conclusión de que no podían existir variaciones importantes de potencial con respecto al medido con el capilar de Luggin ni tampoco de pH.

En los especímenes traccionados el efecto de la deformación impuesta al material contribuye a localizar aún más el ataque en los límites de granos aunque, como se pudo observar, también subsiste la predominante disolución por debajo de la película de óxido.

Con el objeto de establecer la influencia de contenidos de hidrógeno (~ 300 ppm) sobre el picado del Zircaloy-4, se efectuaron los ensayos galvanostáticos mencionados en la Sección 3.2 del Capítulo anterior. Se pretendía, en última instancia, relacionarla con la eventual participación del Hidrógeno en la fisuración bajo tensiones.

El Hidrógeno, tanto precipitado en los límites de grano como formando una película superficial de hidruro no introducía ninguna diferencia en el comportamiento de la aleación. No acentuaba el ataque localizado en los límites de grano, ni en general modificaba la morfología del mismo. Tampoco influía sobre el potencial de picado.

Al analizar el valor obtenido del potencial de picado del Zircaloy-4, resulta que es aproximadamente 40 mV inferior al del Circonio en la misma solución. Interesa por lo tanto analizar el efecto de los diferentes aleantes sobre el potencial de picado del Circonio. Como se mencionó en la Sección 2.2 del Capítulo 1, Maraghini, Adams y Van Rysselbergher⁽¹²¹⁾ determinaron mediante ensayos intensiostáticos el potencial de picado de diversas aleaciones de Circonio. Mientras que en una aleación con un contenido de Hierro del 0,2% (próximo al del Zircaloy-4) no se modificaba el potencial de picado del Circonio, una aleación Zr-1,1%Sn-0,06%Fe tiene un potencial de picado de 0,34 V. Inmediatamente se advierte que el descenso del potencial de picado debe atribuirse al Estaño, sobre todo conociendo además que si el contenido de Estaño aumenta al 2,2% el potencial de picado disminuye a 0,30 V⁽¹²¹⁾.

No se pudo hallar una explicación de este efecto del Estaño. Como se mencionó en la Sección 3.2 del Capítulo 2, las observaciones de picaduras mediante la microsonda no revelaron enriquecimiento ni empobrecimiento del Estaño en la superficie interior de las mismas.

Sin embargo, la carencia de un conocimiento preciso de la microestructura del Zircaloy-4 recocido en fase α' y enfriado lentamente impide interpretar cómo se ejerce el efecto del Estaño. Si efectivamente el Estaño estuviese totalmente solubilizado en la matriz α -, los datos mencionados sugerirían que el ataque localizado se debería producir en los granos. No se han detectado inter

metálicos que contengan Estaño^(136,137), aunque algunos autores⁽¹³⁵⁾ como se mencionó en la Sección 2.4, del Capítulo 1, sostienen que en Zircaloy-2 hay cierta segregación del mismo. Podría existir así un enriquecimiento de Estaño en los límites de grano, asociado a la precipitación comprobada de $Zr_xFe_5Cr_2$ (137), cuyas partículas resultan claramente visibles en ciertas superficies de fractura, cuando los granos no están demasiado atacados, como se observa en la Fig.108, aún cuando no existen datos precisos sobre la proporción en que precipitan en los límites con respecto a la matriz. Como el agregado de Hierro en proporción similar a la que contiene el Zircaloy-4 no disminuye el potencial de picado del Circonio, la microestructura que podría ser compatible con los datos de potencial de picado y ataque intergranular sería la esquematizada en la Fig.130. Se tendría Estaño disuelto en la matriz metálica en una proporción muy baja, de manera tal que no altera significativamente el potencial de picado de la misma, que por consiguiente se aproximaría al potencial de picado del Circonio puro. Habría un enriquecimiento relativo del Estaño, y como contraparte cierto empobrecimiento del Circonio, en la zona de los límites de grano aledañas a los intermetálicos precipitados, y quizá podría existir una segregación aún menor del Estaño dentro de los granos, inclusive con cierto ordenamiento cristalográfico. Cuando se alcanza el potencial de picado del Zircaloy-4 en realidad es atacada preferencialmente la zona enriquecida en Estaño a lo largo de los límites de grano. Al aumentar la concentración de iones cloruro con el desarrollo de la "picadura" disminuiría localmente el potencial de picado, ya que es función de la concentración de iones cloruros de acuerdo con los resultados expresados en la ecuación (2.VIII). Se alcanzaría así el potencial de picado correspondiente a la zona donde existe cierta segregación de Estaño dentro de los granos y se podría de esta manera explicar el carácter orientado del ataque cuando penetra en el metal como se observó en la Fig.125. Otra posibilidad es que no sólo se base en diferencias de composición, sino que también influya el efecto de la deformación, determinando la aparición de zonas con una disolución preferencial, ya que el mencionado ataque parece ser mucho más orientado en especímenes traccionados. Este mismo efecto explicaría también la transición del ataque intergranular puro, propio de la iniciación de las picaduras, a la disolución intragranular que se observa cuando las mismas se han desarrollado, tal como se observa en la Fig.46.

Analizando con más detenimiento las curvas de densidad de corriente en función del tiempo obtenidas cuando se tracciona el Zircaloy-4 con una veloci-

dad de deformación de $9,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$, se comprueba que existen algunas diferencias con respecto a las observadas en el caso del Circonio. Además de las diferencias ya señaladas se nota que el ascenso de corriente no se produce apenas iniciada la tracción. Transcurre cierto tiempo, que corresponde aproximadamente al tiempo en que el material abandona el rango elástico en las curvas de tensión/deformación. En el caso del Circonio, que presenta un límite de fluencia inferior, el apartamiento del comportamiento elástico es más gradual y comienza a valores de deformación bastante menores. De todos modos, el efecto es bastante dependiente de la velocidad de deformación, ya que el Circonio también lo presentaba, aunque en menor escala, con la velocidad más lenta a la cual fué ensayado.

Dejando de lado el análisis del rango pasivo, por otra parte bastante similar al del Circonio aunque alcanzando densidades de corriente estacionarias inferiores con la misma velocidad de deformación, conviene emplear la representación en escala lineal de la densidad de corriente en función del tiempo para los potenciales iguales o superiores al de picado.

En la Fig.131 se puede observar la mencionada representación. Al cabo de aproximadamente 5 seg de iniciada la tracción la corriente comienza a ascender de acuerdo a una ley exponencial; se tiene posteriormente el rango lineal, que analizaremos en detalle, y por último se tiende a un valor estacionario de la densidad de corriente cuando la deformación supera el 7%.

Empleando el mismo método y las mismas aproximaciones que en el caso del Circonio, se puede calcular la densidad de corriente sobre el metal libre de óxido mediante la ecuación (3.XII). Además, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Sección 4.1, o sea que el Zircaloy-4 se fisura por corrosión bajo tensiones solamente con potenciales iguales o superiores al potencial de picado y admitiendo que la velocidad del proceso total está controlada por la disolución electroquímica, como se analizará con mayor detenimiento posteriormente, se puede calcular la velocidad de propagación de la fisura.

Al tratarse de una disolución electroquímica y por no existir otros procesos anódicos o catódicos que interfieran, la velocidad promedio de propagación de la fisura se puede calcular mediante la aplicación de las leyes de Faraday a través de la siguiente ecuación

$$V = \frac{i' \cdot M}{z \cdot F \cdot \delta} \quad (3.XIV)$$

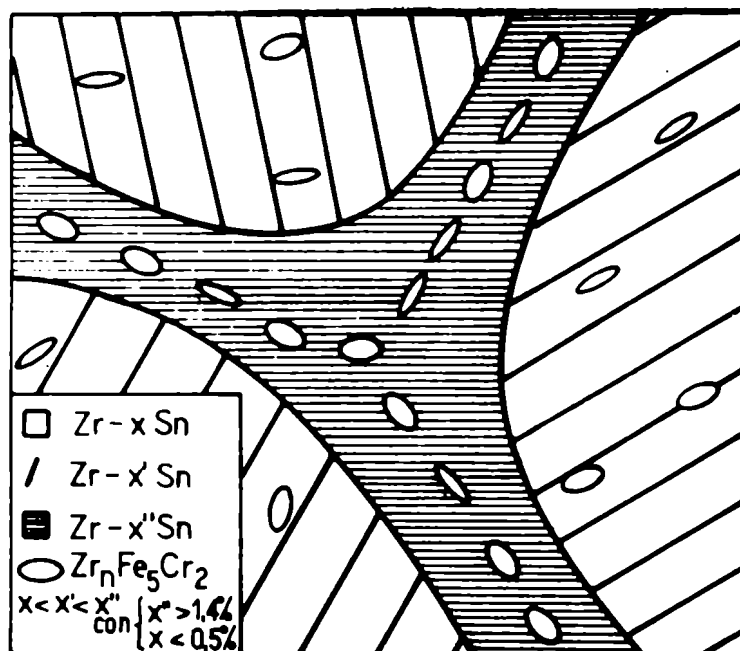


Fig.130. Esquema tentativo de la microestructura del Zircaloy-4, compatible con las observaciones microscópicas y los datos de potencial de picado.

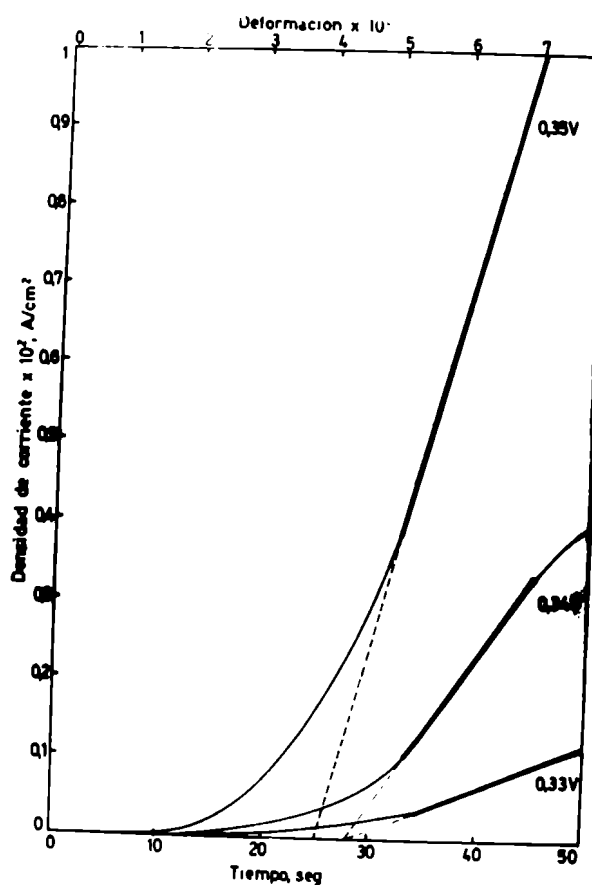


Fig.131. Densidad de corriente, representada en escala lineal, en función del tiempo (o de la deformación), con potenciales igual o superiores al potencial de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\dot{\epsilon} = 9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹.

en la cual V es la velocidad promedio de propagación de la fisura, i' es la densidad de corriente sobre el metal desprovisto del óxido, M es el peso atómico del metal que se disuelve (se considera el Circonio dada la composición de la aleación), z es el número de electrones transferidos en la disolución, δ es la densidad del metal (también se adopta la del Circonio) y F es el Faraday (96.500 culombios).

Reemplazando por los valores numéricos de las constantes que intervienen en la ecuación se tiene

$$V \text{ (mm/seg)} = 3,64 \times 10^{-4} i' \text{ (A/cm}^2\text{)} \quad (3.XV)$$

en cuyo cálculo se empleó $M = 91,22$; $z = 4$; $\delta = 6,5 \text{ g/cm}^3$.

Aplicando las ecuaciones (3.XII) y (3.XV) se obtienen los siguientes valores, consignados en la Tabla VI.

TABLA VI

$E(V)$	$i' \text{ (A/cm}^2\text{)}$	$V \text{ (mm/seg)}$
0,33	$5,8 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-5}$
0,34	$2,4 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-5}$
0,35	$7,3 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-4}$

El orden de velocidades promedio de propagación de la fisura así estimadas, sería el correcto, aunque se puede precisar que se trata de una cota mínima, ya que hay dos factores que pueden disminuir el valor de i' . Uno es la velocidad de deformación empleada. Como se analizó en el caso del Circonio, la ecuación (3.V) con la cual se correlaciona la ecuación (3.XIII), que también puede ser empleada en el cálculo de i' , tiene una pendiente B^* que depende de la velocidad de deformación, sobre todo a velocidades bajas. Este parecería ser el caso presente por el hecho que apenas se está alcanzando el estado estacionario de densidades de corriente cuando ya se está próximo a la fractura dúctil del material. Se podría inferir que la repasivación está influyendo sobre la mencionada pendiente, sobre todo a estos potenciales que son iguales o ligeramente superiores al de picado.

El otro factor que puede dar lugar a valores bajos de la velocidad de propagación es la aproximación empleada para calcular el área atacada. Por la morfología del ataque, esencialmente intragranular, en el caso del Circonio se justificaba el empleo de la ecuación (3.VII) con su aproximación (3.VIII). En el caso del Zircaloy-4 dicha hipótesis parece menos plausible, por el carácter mucho más localizado del ataque, al presentarse esencialmente en los límites de grano. Sin embargo, se ha debido recurrir a este modelo por la dificultad de plantear otro más aceptable. Este aspecto, como bien lo señala Murata⁽⁷²⁾ es un problema crítico en la teoría del electrodo en deformación. De todos modos, la determinación del área efectiva donde se produce la disolución, es uno de los problemas serios en todos los estudios sobre ataque localizado.

Por otra parte, Parkins⁽³⁸⁾ indudablemente responde a objeciones sobre el empleo del electrodo en deformación para estudiar la corrosión bajo tensiones intergranular de los aceros de bajo contenido de Carbono. Como ya vimos la corrosión bajo tensiones de estos aceros se presenta en diversos medios dentro de determinados rangos de potencial. Justamente en esos rangos se registran densidades de corriente altas mediante el electrodo en deformación. Esa correlación le permite a Parkins sostener que el fenómeno es esencialmente el mismo a pesar de su diferente localización: en ambos casos se trata de la disolución de un metal desprovisto de la película pasivante. Esto lleva a la conclusión, tal como aparecerá comprobado con mayores fundamentos posteriormente, de que se pueden predecir con bastante aproximación los órdenes de magnitud de la velocidad con que se propaga una fisura por corrosión bajo tensiones cuando el proceso está controlado por una cinética electroquímica.

1.2.2 Análisis de las curvas de carga anódicas y modelos de picado

Las curvas de carga anódicas han sido muy empleadas para estudiar la formación de películas en metales nobles cuando los potenciales son inferiores al de desprendimiento de oxígeno^(112,182) y eventualmente en otros metales⁽¹⁸³⁾ para investigar el fenómeno de pasividad. Sólo recientemente se han aplicado al estudio del picado de aleaciones de Aluminio⁽⁵⁸⁾.

Al estudiar el efecto de un escalón de corriente anódica aplicado al Zircaloy-4 expuesto en solución acuosa de ClNa aparece como hecho relevante que, en tanto el potencial de picado o sea el valor estacionario que alcanza el po-

tencial después de un lapso prolongado de aplicación de la corriente depende sólo del sistema aleación/electrolito y de la concentración del anión agresivo, la forma del transitorio de potencial que se produce y particularmente los parámetros característicos de cada etapa del mismo, además de depender de la densidad de corriente del pulso, dependen de la presencia de un tampón que controla el pH y del estado inicial del electrodo.

La presencia de una película pasivante de ZrO_2 formada en aire, como estado inicial del electrodo se refleja en el valor que adquiere la capacidad de la doble capa. Por cierto la imprecisión del método empleado sólo permitió una estimación de la misma, dando aproximadamente $9 \mu F/cm^2$.

Luego de la carga de la doble capa el ascenso lineal del potencial con respecto al tiempo o con respecto a la cantidad de electricidad que ha circulado, como se puede observar en las Figs.56 y 57 respectivamente, señala que el campo eléctrico no varía durante el crecimiento del óxido a una densidad de corriente dada. Comparando el comportamiento en soluciones de $ClNa$ 1N y SO_4Na_2 1N, se demostró que en el rango de potenciales en el cual se produce dicho crecimiento no existen diferencias entre ambas en cuanto a las propiedades de la película de óxido. Esto contradice ciertas conclusiones a las que arriba Cox (184) ya que al comparar el comportamiento del óxido formado en atmósferas de Oxígeno, a temperaturas muy superiores a la temperatura ambiente, con el óxido crecido en soluciones acuosas de $ClNa$, encuentra en este último caso que la formación de una película de estructura anormal y de gran espesor (1000 a 2000 Å) es la primera etapa responsable de la generación de un ataque localizado de carácter transgranular que conduciría a la corrosión bajo tensiones.

En nuestro caso la comparación con las soluciones de SO_4Na_2 en las cuales no se observa picado ni corrosión bajo tensiones descarta dicha interpretación. Además el espesor de la película se puede calcular a partir de la evaluación del campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora para su crecimiento. En las determinaciones efectuadas se halló un crecimiento de aproximadamente 18 Å/V , muy próximo al valor de 20 Å/V hallado por Charlesby⁽¹⁰⁹⁾ con Circonio en solución de borato de amonio u otros electrolitos a $20^\circ C$, aunque con películas de espesor mucho mayor (1000-2000 Å) y bastante aproximado a los valores obtenidos por otros autores^(115,116) en diversos electrolitos, en particular SO_4Na_2 1N, cuando hacen crecer la película de óxido hasta espesores inferiores a 100 Å.

Se puede calcular el espesor de la película formada en aire teniendo en

en cuenta la diferencia entre los potenciales de corrosión habituales en soluciones desgasadas y el potencial reversible de formación del $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Considerando que $-1,92 \text{ V}$ es el valor del potencial reversible para el pH empleado (Fig.12) y aceptando que ese es el potencial a partir del cual comienza el crecimiento de la película en aire, el espesor de la misma resulta de 26 \AA .

Mediante la ecuación (2.IV) se puede calcular el espesor que alcanza la película en el instante en que se inicia el picado, teniendo en cuenta el valor hallado de $Q_{\text{ind}} = 2,1 \text{ mC/cm}^2$ (Fig.59) o sea que

$$d = d_0 + \frac{M \cdot Q_{\text{ind}}}{f \cdot z \cdot F \cdot \delta}$$

con lo cual, usando el valor de las constantes dado en la Sección 3.2 del Cap.2 resulta

$$d(\text{\AA}) = d_0(\text{\AA}) + 5,6 Q_{\text{ind}} (\text{mC/cm}^2) \quad (3.XVI)$$

Asignando un valor de 26 \AA al espesor inicial del óxido se obtiene un espesor de $37,8 \text{ \AA}$. Por cierto en el cálculo anterior hay una suposición importante acerca del espesor inicial, pero de todas maneras se puede considerar que la estimación define el orden correcto. Se requerirían potenciales próximos a los 100 V para alcanzar los espesores señalados por Cox⁽¹⁸⁴⁾, logrables solamente con electrolitos que no producen el picado y no por cierto con soluciones de ClNa .

Analizando en detalle el comportamiento en el rango de potenciales en el cual se observa el crecimiento de la película de óxido, se concluye que también en soluciones acuosas de cloruros, o sea en películas de pequeño espesor, se cumple la ecuación empírica hallada en 1934 por Guntherschulze y Betz, y explicada en un modelo sugerido por Mott y Cabrera^(112,113,185) para explicar la conducción iónica en campos eléctricos altos en los cuales no se cumple la ley de Ohm. Ambas ecuaciones son respectivamente las siguientes

$$i = i_0 \exp(\beta \phi) = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F a \Delta \psi}{RT d}\right) \quad (3.XVII)$$

donde i es la densidad de corriente iónica, β una constante, ϕ el campo eléctrico, $\Delta \psi$ la diferencia de potencial entre las dos interfases del óxido, d el

espesor del mismo, α el coeficiente de transferencia, a la distancia que corresponde a un salto del ión entre dos posiciones estables en la red cristalina del óxido y los otros símbolos tienen el significado habitual.

La ecuación (3.XVII) puede ser expresada en función del logaritmo de la densidad de corriente, agrupando en un término común E' todas las diferencias de potencial en las distintas interfases, con lo cual

$$E = E' - b \log i_0 + b \log i = a + b \log i \quad (3.XVIII)$$

en la cual

$$b = \frac{2,3 d R T}{\alpha z F a} \quad (3.XIX)$$

y E es el potencial de electrodo medido experimentalmente. Además, como ya se aclaró en la Sección 3.5.1 del Capítulo 2, al ser extremadamente baja la corriente de disolución de la película pasivante, la densidad de corriente iónica i es igual a la densidad de corriente aplicada para producir el crecimiento de la misma.

La ecuación (3.XVIII) concuerda con la expresión experimental hallada de acuerdo a la Fig.58, apareciendo además una dependencia lineal de la pendiente de Tafel, b , con el espesor de la película o como se mostraba en el gráfico con la cantidad de electricidad que ha circulado, Q , lo cual es equivalente.

Una verificación de la validez del modelo consistiría en calcular a , la distancia de salto a partir de alguno de los valores de b . Así para $Q = 1,0 \text{ mC/cm}^2$ se cumple que $b = 260 \text{ mV}$. Dicho valor de Q , de acuerdo a la ecuación (3.XVI) implica un valor de $d = 31,6 \text{ \AA}$. Suponiendo un coeficiente de transferencia $\alpha \sim 0,5$, se obtiene

$$a = \frac{2,3 d R T}{\alpha z F b} = 3,6 \text{ \AA}$$

Resulta así que esta distancia de activación tiene un valor alto si se la compara con la distancia media de separación entre átomos de Circonio en la red cristalina del ZrO_2 tal como la estima Young^(107,114) empleando la densidad, aunque datos similares fueron obtenidos por él⁽¹¹⁴⁾ para películas de mucho mayor espesor y también sucede lo mismo con otros metales que forman películas de anodizado a potenciales altos (Tantalio, Aluminio, etc.). Vermilyea

(112) analiza este tipo de resultados llegando a la conclusión que probablemente el carácter amorfo de la película que le dan posibilidades de envejecimiento introduce factores que el modelo no contempla. Un análisis detallado de este problema escapa a los fines de este trabajo y se puede hallar en la revisión citada. Sin embargo, si el valor hallado de a se compara con los datos surgidos de determinaciones de los parámetros de la red del ZrO_2 cúbico⁽⁹⁰⁾ resulta muy aproximado.

Como anteriormente se mencionó, existe poca información bibliográfica^(107, 112, 183) sobre la validez del modelo de Mott y Cabrera en películas de espesores menores que 100 \AA . Adams y col.⁽¹¹⁶⁾ con Circonio 99,8% en SO_4Na_2 1N hallaron valores del campo eléctrico superiores a $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ empleando densidades de corriente comprendidas entre 0,01 y 1 mA/cm^2 .

Otra forma de comprobar la validez de la ecuación (3.XVII) es la representación en escala logarítmica de la densidad de corriente iónica en función del campo eléctrico de acuerdo a los valores dados en la Tabla V. Dicha representación aparece en la Fig.132. De la misma se obtiene un valor de la constante β igual a $2 \times 10^{-6} \text{ cm/V}$. El empleo de este dato permite calcular de una manera independiente el espesor de la película de óxido para un valor dado de la carga. Así de la Fig.58 se tiene para $Q_1 = 0,5 \text{ mC/cm}^2$ una pendiente de Tafel $b = 250 \text{ mV}$. Considerando las ecuaciones (3.XVII) y (3.XIX) se puede observar que

$$d_1 = \beta \cdot b = 2 \times 10^{-6} \times 0,250 = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

De esta manera se obtiene otro valor $d_1 = 50 \text{ \AA}$, que resulta evidentemente una cota superior para el espesor de la película cuando ha circulado la mencionada carga. Mediante la aplicación de la ecuación (3.XVI) nuevamente se puede calcular el espesor de la misma cuando se alcanza la carga necesaria para inducir el picado

$$d(\text{\AA}) = d_1(\text{\AA}) + 5,6 (Q_{\text{ind}} - Q_1) (\text{mC/cm}^2)$$

resultando así $d = 60,0 \text{ \AA}$. En resumen el espesor de la película de óxido cuando se inicia el picado se halla comprendido proximalmente entre 40 y 60 \AA .

Es posible calcular aproximadamente la cantidad de electricidad asociada a la formación de una monocapa de ZrO_2 . Suponiendo dos átomos de Oxígeno para

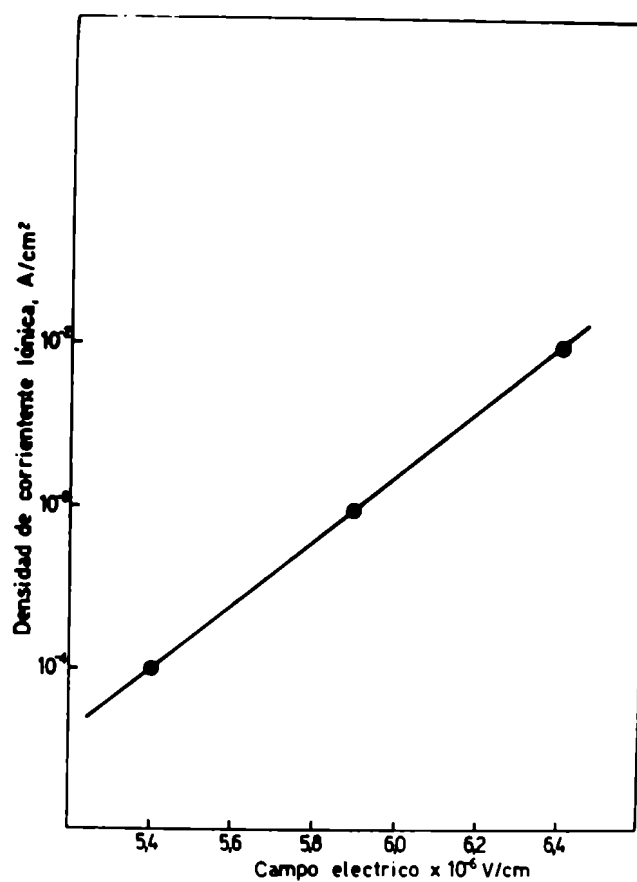


Fig.132. Densidad de corriente iónica en función del campo eléctrico establecido a través de la película de óxido. Zircaloy-4 en ClNa 1N (o en SO_4Na_2 1N).

cada átomo de Circonio en un empaquetamiento compacto (plano basal del retículo hexagonal) resulta $Q_0 \approx 0,5 \text{ mC/cm}^2$. Por lo tanto con $Q_{\text{ind}} = 2,1 \text{ mC/cm}^2$ se han formado cuatro capas moleculares del óxido. Esto implica que el espesor de una monocapa es aproximadamente $2,4 \text{ \AA}$, similar a la distancia Zr-O ($2,2 \text{ \AA}$) determinada en el ZrO_2 cristalino⁽⁹⁰⁾.

Para completar el análisis de las curvas de la Fig.57 se puede señalar la desviación de la linealidad que se observa en las soluciones de SO_4Na_2 1N cuando el potencial supera los 2,6 V. Dicha desviación se atribuyó al desprendimiento de Oxígeno. Teniendo en cuenta que el potencial reversible correspondiente a un pH igual a 6,5 es aproximadamente 0,8 V (Fig.12) resulta un sobrepotencial cercano a los 2 V cuando las densidades de corriente están comprendidas entre 10^{-3} y 10^{-2} A/cm^2 . El hecho importante es que la película formada en el Zircaloy-4 permite la transferencia de electrones. Teniendo en cuenta que el espesor con el potencial mencionado es de aproximadamente 90 \AA se debe descartar cualquier posibilidad que dicha transferencia se produzca por efecto túnel. Dejando de lado interpretaciones sobre la existencia de fallas o poros en la película que permitan la conducción electrónica, se debe remarcar que en el Zircaloy-4 la presencia de los intermetálicos precipitados, que según se ha comprobado pueden quedar rodeados por el óxido, constituiría el camino preferido para el pasaje de los electrones⁽¹⁸⁶⁾.

Interesa ahora analizar la tercera etapa de las curvas representadas en la Fig.56. Es indudable que en las soluciones de ClNa el crecimiento de la película de óxido y el desarrollo de los primeros embriones de picaduras son procesos competitivos. En los primeros instantes toda la densidad de corriente aplicada es utilizada en el crecimiento de la película, pero sobre todo a densidades de corriente altas (10 mA/cm^2) la competencia posteriormente se traduce sólo en una desviación de la recta que representa el crecimiento normal del óxido, sin que el picado alcance a prevalecer, como se puede observar con más detalle en la Fig.57.

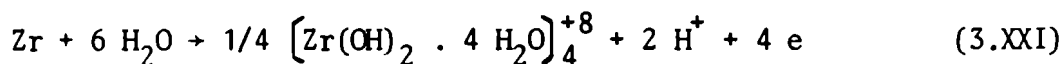
Generalizando la ecuación (2.V) se podría plantear la siguiente

$$E = E' + \frac{\phi M (i - i_c) t}{f z F \delta} \quad (3.XX)$$

donde se introduce i_c que es la densidad de corriente de disolución de la película o sea la densidad de corriente de corrosión. Mientras la película de

óxido crece normalmente i_c como ya se señaló es despreciable, pero apenas aparecen los primeros gérmenes de picaduras toma un valor significativo, pues parte de la corriente aplicada es absorbida por el crecimiento de las picaduras. Esto provoca la desviación de la linealidad observada a partir de $Q = 2 \text{ mC/cm}^2$ en la Fig.57, pero sin que se traduzca en un decaimiento significativo del potencial porque sigue prevaleciendo el campo eléctrico que gobierna el crecimiento del óxido. A partir de un valor de carga dado el potencial decae y en este caso es mucho más rápido el descenso que con densidades de corrientes inferiores. En cambio con éstas, como lo evidencia la Fig.56 no se produce un apartamiento paulatino de la linealidad, sino un brusco descenso del potencial para un tiempo dado. En esas condiciones el potencial decae hasta un valor determinado por las condiciones electroquímicas prevalecientes en el interior de las picaduras recién formadas, al no poderse mantener el alto campo eléctrico a través de la película de óxido.

El tiempo requerido para nuclear las picaduras parece depender entre otros factores del tiempo necesario para acidificar lo suficiente la solución en contacto con la superficie pasiva como para permitir la disolución de la misma en algunos sitios favorecidos o quizá mejor, para impedir que en sitios donde el óxido presenta fallas o imperfecciones se pueda repasivar el metal, pues se produciría su disolución, con la consiguiente acidificación según una reacción global



teniendo en cuenta que el tetrámero es la especie estable en soluciones ácidas concentradas de cloruros^(101,102).

Sin embargo, como lo muestra la Fig.57, más que el i_{ind} es la cantidad de electricidad $Q_{ind} = i \cdot t_{ind}$ el parámetro característico que determina la iniciación del picado. Esto plantea que se requeriría un espesor mínimo de la película de óxido para tener las condiciones que permitan el desarrollo de las picaduras. Dicho espesor mínimo indudablemente debería estar asociado al tamaño de las fallas que se requerirían para mantener la acidificación producida como consecuencia de la reacción descripta por la ecuación (3.XXI).

La importancia del papel jugado por la acidificación se desprende del análisis de las curvas de carga en presencia de un tampón que controla el pH, manteniéndolo igual a 6,5, de acuerdo con las Figs.62,63 y 64. Se tiene un evi-

dente aumento del τ_{ind} y especialmente de Q_{ind} , que duplica con creces el valor hallado en ausencia del tampón como se pudo observar en la Fig.59. Evidentemente Q_{ind} no se modifica en una proporción mayor en presencia del tampón porque este tiene una capacidad limitada de tamponamiento debido a dos factores, uno, intrínseco a las propiedades de un tampón, ya que en la medida que se modifica sustancialmente el pH su capacidad reguladora disminuye, y el otro asociado al hecho que -como ya hemos mencionado- la picadura es una zona de acceso restringido de electrolito y este concepto se puede extender perfectamente a una falla del óxido considerándolo como un germen de picadura por lo cual el papel del tampón está limitado por su posibilidad de acceso.

Con la densidad de corriente más alta (10 mA/cm^2) el efecto del tampón casi está completamente atenuado. Ello es coherente con el hecho de que una densidad de corriente demasiado elevada anula su efecto de impedir la acidificación, al ser la velocidad de generación de iones hidrógeno, de acuerdo a la ecuación (3.XXI) demasiado elevada.

De esta manera la desviación observada con 10 mA/cm^2 tanto para Q_{ind} como para $Q_{ind}^{tampón}$ estaría asociada al hecho que las picaduras deberían tener más desarrollo para que su efecto se manifieste sobre el potencial, ya que el crecimiento del óxido con estas densidades de corriente es un proceso muy favorecido. Se podría objetar que el crecimiento de un óxido superficial con la aplicación de corrientes demasiado elevadas se traduciría en la formación de una película más imperfecta; con seguridad es así, pero no necesariamente significa que las fallas tengan mayores dimensiones, sino que existen mayor número de las mismas por unidad de área. Efectivamente, con densidad de corrientes del orden de 10 mA/cm^2 lo que se observa, una vez alcanzado el potencial de picado, es una densidad superficial de picaduras muy superior a la hallada a medida que disminuye la corriente.

En la Fig.60 aparece representado el efecto de la concentración de iones cloruros en la forma y los parámetros del transitorio de potencial. Mientras que a concentraciones relativamente elevadas (1 y 0,1N) tanto el valor del campo eléctrico en la zona de crecimiento del óxido como la cantidad de electricidad requerida para que se produzca el picado son iguales, se observa una notable desviación con concentraciones menores. El efecto sobre el decaimiento del potencial en la zona de crecimiento lineal no es muy fácil de explicar, excepto en términos de una competencia desde la iniciación del crecimiento del óxido con el proceso de picado, explicación que sin embargo se contradice con la que podría explicar el descenso relativamente lento, comparado con las otras

concentraciones, una vez alcanzado el máximo de potencial. Al tener una concentración mucho más baja en la solución, si se supone que la concentración de cloruro en la picadura es elevada y relativamente constante, siendo además independiente de la concentración en el seno de la solución, será mayor el gradiente de concentración que contrarresta parcialmente el efecto del transporte por migración del ión cloruro hacia el electrodo, haciéndolo difundir hacia el seno de la solución. Este hecho se traduce en que las condiciones estacionarias dentro de la picadura tardan más en establecerse y por ende el decaimiento de potencial después de alcanzado el máximo es menos rápido.

Mientras que el crecimiento del óxido superficial es un proceso muy reproducible, evidentemente asociado a la facilidad con que se produce, ya que sólo requiere un pequeño sobrepotencial, como se pudo observar en las Figs.57 y 62, la iniciación del picado medida a través del tiempo de inducción, τ_{ind} presentó en diferentes experiencias una significativa dispersión. Parecería que este hecho está relacionado con la existencia en la película de fallas cuyas dimensiones e inclusive características pueden ser diferentes, posibilidad que depende de la mayor o menor perfección del óxido formado en aire y crecido posteriormente en la solución. Por cierto, como se señaló en la Sección 3.3.1, del Capítulo anterior, el crecimiento del óxido y por lo tanto los parámetros asociados a dicho proceso dependen del tipo de acabado superficial. Inclusive cuando se efectúan activaciones sucesivas, la zona de ascenso lineal del potencial correspondiente al crecimiento del óxido no resulta reproducible, pues desde el comienzo está compitiendo el picado con el mencionado crecimiento debido a la preexistencia de picaduras que no han sido totalmente repasivadas o aunque repasivadas constituyen un sitio de nucleación más favorecido. Para la nucleación del picado por lo tanto factores vinculados al estado superficial aparecen como más críticos, evidentemente porque un óxido superficial crecido a través de la aplicación de un escalón de corriente no alcanza un estado estacionario, como sucedería después de un lapso más o menos prolongado si se lo hace crecer a un potencial constante.

Como ya se había señalado en la Sección 1.2.1 de este Capítulo, el valor estacionario de potencial que se alcanza después de una exposición prolongada con la aplicación de la corriente, o sea el potencial de picado, es independiente de la densidad de corriente aplicada. Esto indica que en las picaduras existe una densidad de corriente real tal como se planteó en la Sección 1.1 y los diferentes valores de la densidad de corriente aplicada sólo se traducen

en un aumento de la densidad superficial de picaduras cuando aumenta la misma.

Las anteriores evidencias cualitativas llevan a intentar plantear en esos mismos términos un modelo de picado que ponga énfasis en la diferencia de composición existente entre la picadura (zona de acceso restringido del electrolito) y el seno de la solución, con relación a la concentración de iones hidrógeno.

En principio este modelo es el que sobre la base de las ideas primitivas de Hoar⁽¹⁸⁷⁾ acerca de la acidificación producida por la hidrólisis de los iones metálicos formados por la disolución anódica del metal, ha desarrollado Galvele⁽¹⁸⁸⁾.

Sin embargo conviene previamente analizar también cualitativamente algunos modelos de picado que se han propuesto, inclusive para otros metales.

En contra del modelo que destaca el rol del ión cloruro como contaminante de la película de óxido⁽¹⁷⁴⁾ a lo apuntado en las Secciones 1.1 y 1.2.1 de este Capítulo, se debe añadir que las experiencias de curvas de carga anódicas demuestran que en la zona de crecimiento del óxido el comportamiento es idéntico al del ión sulfato que no produce picado. Como surge del valor del parámetro característico de esta etapa, el campo eléctrico Φ , el ión cloruro no le confiere a la película de óxido mayor conductividad iónica.

Con respecto al modelo de adsorción competitiva que justamente Kolotyrkin (6,7) desarrolló sobre la base de sus experiencias con el Circonio, parecería inadecuado plantear la posibilidad de una adsorción competitiva entre los iones cloruro y los dipolos H_2O , en la medida que existe una película pasivante de un espesor significativo que implica la existencia de por lo menos 20 capas moleculares de ZrO_2 . La única manera de considerar dicho modelo consistiría en suponer que la mencionada competencia se ejerce en aquellos sitios de la película pasiva cuya rotura permita la interacción directa de dichas especies con el metal. Sin embargo, este aspecto no aparece demasiado explicitado^(6,7).

Si el ión cloruro se adsorbiese sobre la película pasivante, la única forma de interaccionar con el metal sería su penetración a través de la película de óxido, con lo cual se estaría dentro del marco del modelo anteriormente planteado. Evidentemente puede existir contaminación con iones cloruro, ya que también se produce contaminación con otros aniones en la formación de películas con electrolitos que no conducen al picado⁽¹⁸⁹⁾ si la comparación se establece con respecto a una película de óxido formada en una atmósfera de oxígeno,

pero como lo muestran las experiencias efectuadas dicha contaminación con cloruros no es determinante de la iniciación del picado.

Como se pudo observar en la Fig.61, tanto con el Circonio como con varias aleaciones, entre ellas el Zircaloy-4 se cumple una ecuación del tipo

$$E_p = E_p^0 - 0,059 \log (Cl^-) \quad (2.VIII)$$

en la cual E_p^0 expresa el potencial de picado cuando la concentración del ión cloruro es 1N y depende por cierto de cada aleación.

Mientras que Kolotyrkin⁽⁶⁷⁾ emplea dicha relación para plantear cualitativamente su modelo, Galvele⁽¹⁸⁸⁾ puede calcular el valor de la pendiente que expresa la dependencia con el logaritmo de la concentración de iones cloruro, mediante un modelo de picado que comentaremos a continuación.

Plantearemos brevemente las premisas del mismo y analizaremos las dificultades que se plantean en su aplicación al Circonio y al Zircaloy-4.

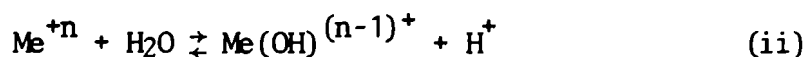
El modelo se basa en considerar, de acuerdo a resultados previos con distintos metales^(73,169,170) que el potencial de picado es el valor mínimo de potencial requerido para mantener la acidificación en una picadura, o sea representa el potencial de corrosión del metal en dicha solución acidificada.

Para desarrollarlo sobre bases cuantitativas se considera que:

- 1) En el fondo de una picadura, tomada como una zona desprovista de óxido, el metal se disuelve de acuerdo a una reacción anódica global



- 2) A la reacción (i) le sigue una reacción de hidrólisis, en la cual se tiene establecido inmediatamente un equilibrio



- 3) La reacción (i) se produce en presencia de la sal sódica de un anión agresivo, pero no acomplexante, y se considera que la misma actúa como electrolito soporte.

En función de lo anterior, se plantea que el transporte de las diferentes especies en la picadura, caracterizada sólo por su profundidad x, es solamente

difusional. Resolviendo las ecuaciones de transporte difusional, en las cuales se tiene en cuenta que la densidad de corriente en el fondo de las picaduras i' es la que controla la velocidad de formación de los iones Me^{+n} , mediante dos ecuaciones complementarias, una la constante de equilibrio de la reacción (ii) y otra el producto iónico del agua, con las condiciones de contorno adecuadas, se hallaron las concentraciones de las diferentes especies iónicas que intervienen en las ecuaciones (i) e (ii) en función de la variable $x.i'$ (A/cm).

Sobre la base de plantear que la densidad de corriente en el fondo de una picadura tiene una relación exponencial con el potencial, o sea se cumple la ecuación de Tafel en la mencionada solución acidificada, se considera que debe existir una concentración mínima de iones hidrógeno en una picadura para que se mantenga activa. El criterio adoptado es que dicha concentración es la que debe existir en equilibrio con una concentración de los iones Me^{+n} igual a 10^{-6} mol/l para que se cumpla el producto de solubilidad del óxido pasivante.

A partir de datos experimentales de la densidad de corriente existente en picaduras y de la estimación de las dimensiones de la misma, o sea fijado el producto $x.i'$, se puede -mediante los diagramas que dan la concentración de las diferentes especies en función de dicho producto- establecer si una picadura puede ser estable o no según se supere la mínima concentración de iones hidrógeno requerida.

Aparte del transporte difusional de los iones hidrógeno hacia el seno de la solución que disminuirá dicha concentración de iones hidrógeno en la picadura, situación contemplada en el desarrollo cuantitativo del modelo, la otra posibilidad de disminución de esa concentración es la reacción de desprendimiento de hidrógeno que se puede producir en la picadura (eventualmente sobre sus paredes laterales)^(73,169) según la ecuación



Por ello se plantea que el potencial de picado tiene como valor mínimo el potencial mixto correspondiente al establecimiento de las reacciones (i) y (iii) en la picadura. Si predominara la reacción (iii) la picadura se desactivaría, pero para vencer la influencia del flujo difusional de los iones hidrógeno hacia el seno de la solución se requiere un cierto sobrepotencial η con respecto al potencial mixto que se presenta en la picadura E_C^* , a fin de asegu-

rar que la densidad de corriente en la misma i' , mantenga la mínima concentración de iones hidrógeno requerida según las ecuaciones (i) y (ii).

En el modelo también se puede incluir la influencia inhibidora de los iones oxihidrilo o de los aniones de ácidos débiles que actúan como tampones, mediante la inclusión en el sistema de ecuaciones de las constantes de disociación de dichos ácidos, lo que introduce un término ulterior en la ecuación que da el potencial de picado y que se lo representa como E_{inh} .

Otro aspecto importante es que, cuando la concentración del anión agresivo es menor en el seno de la solución, se debe tener en cuenta el problema de la dependencia del potencial de picado con respecto a la concentración del ión agresivo. En ese caso, deja de ser válida la suposición de que su sal sódica actúa como electrolito soporte. Se apela a un tratamiento simplificado que deja de lado el problema del equilibrio de hidrólisis para considerar el transporte difusional y el transporte por migración asociado al gradiente de potencial que se establece dentro de la picadura.

La resolución de las ecuaciones correspondientes a dicho caso llevan a una dependencia logarítmica del potencial eléctrico dentro de la picadura con la concentración del ión agresivo, y dan el valor de su pendiente que resulta ser de 59 mV.

Según dicho modelo el potencial de picado estaría dado por la suma de los siguientes términos

$$E_p = E_c^* + \eta + E_{inh} + \psi_c$$

en el cual E_c^* dependería del sistema aleación/ión agresivo, η que sería una función de la densidad de corriente en el fondo de la picadura i' , E_{inh} que dependería de la concentración del anión del ácido débil que actúa como tampón y que se extiende al ión OH^- y ψ_c que refleja la influencia de la concentración del ión agresivo. De esta manera aparecen expresados todos los factores más importantes que influyen sobre el potencial de picado.

Estamos ahora en condiciones de analizar el comportamiento del Circonio y del Zircaloy-4 en soluciones acuosas de cloruros a la luz del mencionado modelo.

Hay ciertas evidencias experimentales que son cualitativamente coincidentes con las conclusiones del mismo, en tanto que otras aparentemente no se cum

plen. Sin embargo las dificultades principales radican en la imposibilidad de expresarlo cuantitativamente por el desconocimiento que se tiene de algunas magnitudes esenciales para el cálculo del mismo.

Considerando el primer término de la expresión (2.VIII) el Circonio así como el Zircaloy-4 presentan un potencial de picado muy elevado con respecto al potencial de corrosión hallado en soluciones muy ácidas de cloruros que podrían simular la solución prevaleciente en la picadura. En soluciones de ClH 12N se observan aproximadamente 800 mV de diferencia en el caso del Zircaloy-4 y alrededor de 700 mV en el del Circonio. Así, el término n que esencialmente es el que debería dar cuenta de dicha diferencia alcanza una magnitud tal que resulta difícil de explicar en términos de un control difusional asociado a un equilibrio de hidrólisis.

Sin embargo, existen dos posibilidades que podrían explicar el valor elevado que toma n . Una -que puede contemplarse como una extensión del modelo- es que la reacción de hidrólisis, ecuación (ii), no se pueda considerar una reacción en equilibrio. Se sabe⁽¹⁰²⁾ que las reacciones de hidrólisis en soluciones acuosas de sales de Circonio son lentas y dan lugar a la formación consecutiva de complejos polinucleares muy estables. Por lo tanto, además de la velocidad de la reacción (i) medida a través de la densidad de corriente en la picadura, magnitud que designamos como i' , se debería considerar la cinética de la reacción (ii). Por cierto, no existe información bibliográfica sobre este aspecto.

La otra posibilidad es considerar que aparte de la contribución difusional, que controla la velocidad de egreso de los iones hidrógeno de la picadura, existiese en el fondo de la misma una capa salina de cierto espesor que limita la velocidad de transporte de los iones metálicos a través de un mecanismo de conducción iónica en un campo eléctrico alto. La existencia de este tipo de película ha sido postulado por Beck⁽¹⁹⁰⁾ para explicar el picado de Titanio en soluciones de bromuros y por Muller⁽⁵⁸⁾ respecto a aleaciones de Aluminio en cloruros. Experiencias preliminares, usando la misma técnica empleada en este último trabajo, es decir la interrupción de un escalón de corriente anódica a fin de seguir la evolución del potencial mediante un osciloscopio, permitieron hallar una relación aproximadamente lineal entre el potencial y el logaritmo del tiempo, que puede justificarse sobre la base de la siguiente ecuación.

$$E = E' - \frac{d}{\beta} \log \frac{I_p \beta}{d C_{Ox}} \left(t + \frac{d C_{Ox}}{\beta I_p} \right) \quad (3.XXII)$$

tal como fue deducida en el mencionado trabajo⁽⁵⁸⁾ a partir de considerar que el campo eléctrico en la película salina está relacionado con la corriente mediante la ecuación (3.XVII) y que el circuito equivalente simplificado de una probeta sufriendo picado se podría simular con una resistencia no óhmica, al ser un campo eléctrico alto, por la cual circula la corriente de picado I_p y un capacitor en paralelo representado por la película pasivante de óxido Co_x . Las otras magnitudes tienen el significado anteriormente señalado.

Sin embargo, como se observó en la Sección 3.2 del Capítulo 2, examinando con la microsonda picaduras obtenidas en ensayos galvanostáticos fué imposible identificar la presencia de iones cloruro que pudiera dar asidero a la postulación de la existencia de la mencionada capa salina.

El otro problema, que se refiere a la existencia de un potencial mixto, es el desconocimiento de la especie resultante de la reacción anódica global



A pesar que los resultados de las experiencias de tracción con Circonio permitieron hallar para la densidad de corriente en una picadura una dependencia de Tafel con respecto al potencial, las densidades de corriente en juego son demasiado chicas como para que puedan explicar el valor requerido de n . Además es previsible que se alcance para potenciales superiores un valor límite, como en el caso del acero inoxidable⁽¹⁷⁹⁾.

En resumen, por las mencionadas consideraciones resulta difícil explicar la diferencia de potencial entre el fondo de la picadura, y la superficie equipotencial donde está ubicado el capilar de Luggin en condiciones estacionarias de picado, admitiendo que la solución concentrada de ClH realmente simula la solución dentro de una picadura.

Un argumento importante en favor del modelo de acidificación lo constituye la justificación de la independencia que manifiesta el potencial de picado respecto del pH de la solución ya que el pH dentro de la picadura estaría definido por el equilibrio de solubilidad del óxido pasivante. En el caso del Circonio esto conduciría a un $pH = 2$ considerando una concentración 10^{-6} M de iones metálicos y datos del producto de solubilidad^(91,191). Pero el óxido pasivante puede estar en un estado metaestable, que es lo que sucede dada su extrema insolubilidad en medios muy ácidos, por lo cual el pH en la picadura aún puede ser inferior.

Como habíamos mencionado es el valor de la variable $x.i'$ correspondiente a dicho pH el que define si una picadura puede crecer. La profundidad inicial de la picadura, dada por x , está asociada a las dimensiones de las fallas que presenta el óxido y evidentemente éstas al espesor del óxido. El valor constante de Q_{ind} , ya que no depende de la densidad de corriente, es como vimos una medida del aumento de espesor del óxido y por consiguiente está relacionado con el tamaño de las fallas. Por otra parte la densidad de corriente en una picadura i' es independiente de la corriente externa aplicada, lo cual hace que en el Zircaloy-4 efectivamente el producto $x.i'$ o expresado de manera diferente $d.i$, sea constante e independiente de la densidad de corriente aplicada. Efectuando una estimación sobre la base de los datos experimentales obtenidos mediante las curvas de carga y los ensayos de tracción se tendría un valor de $6,0 \times 10^{-6}$ A/cm, si se emplea el valor de $i' \approx 1$ A/cm² teniendo en cuenta, como se mencionó en la Sección 1.2.1 de este Capítulo, que los datos pueden ser algo inferiores a los valores reales.

Mientras que cualitativamente esta interpretación parece justificada, el empleo de los datos del producto de solubilidad y la constante de hidrólisis extraídos de la bibliografía^(91,191) con las salvedades ya señaladas, originan valores de $x.i' = 5 \times 10^{-4}$ A/cm², extremadamente altos, lo que implicaría la existencia de densidades de corriente difícilmente alcanzables.

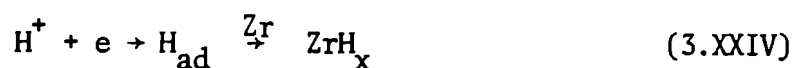
El efecto del agregado del tampón, comprobado en el caso del Circonio, es el de disminuir la densidad de corriente sobre el metal desprovisto del óxido, por lo cual se requeriría para mantener el producto $x.i'$ constante que las fallas tengan mayor tamaño. Efectivamente, la carga para inducir el picado y por tanto el aumento de espesor es más de dos veces superior en las soluciones tamponadas.

En resumen, a pesar que cualitativamente el comportamiento se ajusta a ciertas predicciones del modelo, no existen datos confiables ni se ha podido efectuar una extensión del modelo que permita la determinación de perfiles de concentración más realistas en función de $x.i$.

Con respecto a la posible reacción catódica que determina el potencial mixto y que correspondería a la ecuación (iii), cabe aclarar que en el caso del Circonio ha sido imposible detectar el desprendimiento de Hidrógeno, fenómeno claramente visible en el caso del Aluminio y que se ha identificado en Hierro.

Se trató de hallar en experiencias galvanostáticas muy prolongadas efec-

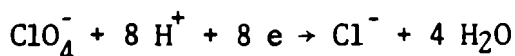
tuadas con Zircaloy-4, pero fue imposible recogerlo como gas. De acuerdo a la cantidad de electricidad que circuló, si es que se pudiera formar Hidrógeno, la eficiencia sería inferior al 1%. Beck⁽¹⁹⁰⁾ en el picado de Titanio halló eficiencias que se aproximaban al 10%. Sin embargo si se repara en la Fig.13, así como en el desarrollo del Apéndice A, se puede preveer para el Circonio como una reacción termodinámicamente posible, la formulada así



Efectivamente se ha identificado⁽¹⁸⁴⁾ por microscopía electrónica de transmisión la formación de cristalitas de hidruros de Circonio por debajo de la película de óxido en picaduras de Zircaloy-4 producidas galvanostáticamente en soluciones de ClNa.

Esto plantearía la existencia de la reducción del ión hidrógeno como la reacción catódica que determina el potencial de corrosión en el fondo de una picadura. Observando nuevamente la Fig.13, surge que la generación de una superficie de Circonio libre del óxido (ruptura en escalones de deslizamiento, fractura del metal) da lugar a la posible formación de una especie iónica del Zr(IV), que se consideró Zr^{+4} ; de ZrH_x , considerado como ZrH_2 y de ZrO_2 . Estas tres reacciones de formación, con su cinética correspondiente, son las que determinarán en definitiva el potencial existente dentro de una picadura. Quizá el ZrH_2 podría jugar el papel de la capa salina que habíamos mencionado, aunque sus propiedades de conducción no son las típicas de un aislador.

El planteo de la existencia de una reacción catódica que tienda a disminuir la acidez en una picadura permite explicar el elevado potencial de picado observado en soluciones ácidas de perclorato⁽¹²³⁾. En este caso la reacción catódica de reducción del ión perclorato, a saber



interfiere en el proceso de acidificación al provocar un consumo de iones hidrógeno. Así la reacción anódica de formación de iones de Circonio sólo predominará cuando la reducción del perclorato se haga despreciable. De acuerdo a los diagramas de Pourbaix⁽¹⁹²⁾ en solución ácida el perclorato es estable con potenciales superiores a 1,3 V. Sólo con potenciales superiores la reducción se hará despreciable, favoreciendo el picado de Circonio. Esos valores de po-

tenciales de picado son los dados en la Tabla I. Una explicación similar permitió interpretar el picado del Aluminio en nitrato⁽⁷³⁾.

En cambio, sobre la base de este modelo resulta difícil explicar la secuencia de potenciales de picado que se observa con los diferentes haluros. Según la Tabla I los potenciales aumentan en el orden cloruro, bromuro y yoduro. Lo mismo sucede con el Zircaloy-4, aunque en el caso del yoduro, a diferencia de lo que sucede con los dos haluros restantes, en los cuales el potencial de picado respectivo es inferior al del Circonio, no se observa ninguna diferencia con respecto al metal. Por ser los tres aniones de ácidos fuertes deberían tener un potencial de picado común. Puede ser que el efecto esté asociado a la distinta posibilidad de formar iones complejos. Esta consideración, fundada en el concepto de polarizabilidad es empleada por Kolotyrkin^(6,7) para fundamentar su modelo de adsorción.

Tampoco los potenciales de picado, ni la secuencia que presentan los haluros se pueden explicar considerando los potenciales calculados a partir de energías libres de formación^(92,193) para las reacciones del tipo



aunque se podría suponer que representan las reacciones anódicas posibles, producidas instantáneamente cuando se expone el metal sin óxido a la solución y que compiten con la formación de ZrH_x y de ZrO_2 .

Un resultado importante del modelo de acidificación planteado consiste en que permite predecir la dependencia con respecto a la concentración de iones Cloruro del potencial de picado, a través del término ψ_c de la ecuación. Como ya se mencionó, tanto en el Circonio como en el Zircaloy-4, así como en otras aleaciones de Circonio (Fig.61) se da una dependencia con respecto al logaritmo de la concentración que origina una pendiente $b \approx 60 \text{ mV}$, precisamente como lo predice el modelo⁽¹⁸⁸⁾.

El énfasis puesto en el análisis del picado del Circonio y de sus aleaciones tiene en cuenta la relevante relación que vincula el picado con la corrosión bajo tensiones de estos materiales en soluciones acuosas de Cloruros, tal como se considerará en la Sección siguiente.

1.3 Corrosión bajo tensiones del Zircaloy-4 y su relación con la del Circonio

1.3.1 Ensayos de tracción bajo la acción de una carga constante

Como ya se mencionó, la Fig.66 indica que el Zircaloy-4 es susceptible a la corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas neutras de iones cloruro, con potenciales iguales o superiores al potencial de picado.

En dicho rango de potenciales se inicia una disolución localizada en los límites de grano, tal como fue observado en la Fig.73, probablemente intensificada por cierta deformación plástica allí localizada, con respecto a la que se presenta inicialmente en especímenes no traccionados. A pesar que los ensayos se efectuaron con una tensión aplicada $\sigma = 0,8 \sigma_f$, donde σ_f es el límite de fluencia, o sea que idealmente no se producen movimientos de dislocaciones ni por lo tanto generación de escalones de deslizamiento en la superficie, en los materiales policristalinos dicho movimiento se puede producir. La presencia de un estado complejo de tensiones localizadas y la existencia de fuentes de dislocaciones como pueden ser los precipitados de intermetálicos permiten explicarlo.

Como ya se señaló prácticamente no se observaron fisuras secundarias en las superficies laterales de las probetas de tracción, de manera tal que la fisura que se inicia a través de la disolución intergranular antes mencionada es la que, al propagarse determina la fractura. En ese sentido la imagen de la Fig.73 resulta ser una observación aislada. A lo sumo se observan algunas zonas con cierto ataque superficial.

Por otra parte, como surge del gráfico de la Fig.65, no se observó un tiempo de nucleación previo a la iniciación de la disolución. El ascenso de la corriente es inmediato. En la misma curva no se observa ninguna discontinuidad, que podría indicar que otro proceso u otro modo de propagación distinto de la disolución intergranular está interviniendo. Solamente se produce un súbito ascenso final que abarca en todos los ensayos efectuados un lapso inferior o por lo menos del orden del 1% del tiempo total requerido para que se produzca la fractura. Sin embargo no se puede dejar de descartar que el mismo esté asociado a la exposición de la superficie de fractura que no había estado en contacto con la solución. Obviamente la exposición de una superficie libre de óxido produce un ascenso inmediato de la corriente. Sin embargo, para evi-

tar cierta indeterminación acerca del instante en que se inicia el ascenso el criterio adoptado para medir los tiempos de fractura fue computar el descenso final que es prácticamente instantáneo.

Excepto en los instantes iniciales, el ascenso de la corriente con respecto al tiempo es lineal y aparentemente corresponde a la propagación intergranular de la fisura. Mediante la integración gráfica de las diferentes curvas se halló que la cantidad de electricidad que había circulado era $0,8 \pm 0,2$ Culombios, con todos los potenciales ensayados.

Las fractografías obtenidas con bajo aumento revelan que el modo de propagación de la fisura sigue la secuencia intergranular, transgranular y dúctil y permiten además medir las distancias recorridas en cada etapa, considerándolas geométricas. De las diferentes observaciones se concluye que la fisura, luego de cierto avance deja de ser intergranular y se convierte en transgranular. Mientras que el límite correspondiente a dicha transición presentaba cierta irregularidad en los diferentes ensayos, variando $\pm 30\mu$ (lo que representa una variación del 20%, la fractura dúctil se presentaba prácticamente para la misma penetración de la fisura. Esta última observación complementa un hecho conocido, la velocidad de propagación en este tipo de fractura es muy alta (aproximadamente la mitad de la velocidad del sonido), de manera que su contribución al tiempo de fractura es despreciable.

Por otra parte la velocidad de propagación transgranular es mayor que la velocidad de propagación intergranular, ya que en caso contrario no se presentaría la zona transgranular, excepto que algún otro factor detenga la propagación intergranular o cree las condiciones para la transición intergranular-transgranular. La primera razón se podría descartar ya que las condiciones electroquímicas que se establecen en el interior de una fisura, zona de acceso muy restringido para el electrolito, favorecerían la disolución, a través del aumento de la concentración de los iones hidrógeno y cloruro. Por otra parte la geometría de la fisura determina un incremento de la intensidad del campo de tensiones en su vértice, lo que favorece la generación de escalones de deslizamiento, exponiendo el metal desprovisto de óxido a la solución existente en la fisura, y esto como hemos visto se traduce en un aumento de la velocidad de disolución.

El análisis anterior lleva a la conclusión siguiente: la velocidad de propagación intergranular es inferior a la transgranular, probablemente la primera va aumentando con el transcurso del tiempo y un factor (electroquímico, me-

cánico o combinado) operando simultáneamente determinan la transición a la propagación transgranular. En este momento es oportuno establecer una comparación con las aleaciones de Titanio, el otro caso conocido en que se produce una transición de este tipo, es decir la aparición consecutiva de ambos modos de propagación. En dichas aleaciones, particularmente en medios acuosos o metanólicos que contienen haluros, se ha estudiado la velocidad de propagación empleando las técnicas derivadas de la Mecánica de Fractura. En una revisión reciente de todos los estudios efectuados⁽²⁾ se plantea que el comportamiento de una gran variedad de aleaciones con diferentes tratamientos térmicos y sometidas a diversos potenciales se puede reflejar en una curva generalizada que da la velocidad de propagación en función de la intensidad del campo de tensiones, K_I , tal como aparece representada en la Fig.133. En los ejes de coordenadas hemos incluido los valores más o menos comunes que alcanzan dichas magnitudes en los medios arriba mencionados. Aparecen tres rangos característicos de la velocidad de propagación, que muestran una diferente dependencia con respecto a K_I . La región I corresponde a valores de K_I en los cuales sólo se observa propagación intergranular; en la región II, donde la velocidad de propagación no depende de K_I , la propagación es transgranular y por último la región III corresponde a la fractura dúctil, o sea a la zona en la cual se produce la propagación crítica de las fisuras. Las curvas correspondientes a las diversas aleaciones de Titanio en presencia de los diversos haluros, donde se muestra la influencia de la concentración y del potencial, del cual es un ejemplo la Fig.1, presentan las mayores diferencias en las zonas A y B, que corresponden a las transiciones en el modo de propagación. En soluciones acuosas neutras de cloruros no se observa la región I, pero en soluciones metanólicas se presentan ambas, lo mismo que en soluciones acuosas ácidas de cloruros y neutras de ioduros. Con líneas de puntos aparecen señalados los límites entre los cuales varía la velocidad de propagación en la región II para los diferentes casos señalados.

Ahora estamos en condiciones de examinar el caso del Zircaloy-4. Mientras que el Titanio en soluciones acuosas de cloruros se pica con potenciales muy elevados y se fractura transgranularmente cuando está sometido a potenciales propios del rango pasivo, siempre y cuando esté prefisurado^(2,22), el Zircaloy-4 comienza a fisurarse intergranularmente con potenciales iguales o superiores al potencial de picado.

Al estar tensionado uniaxialmente la fisura intergranular se propagaría

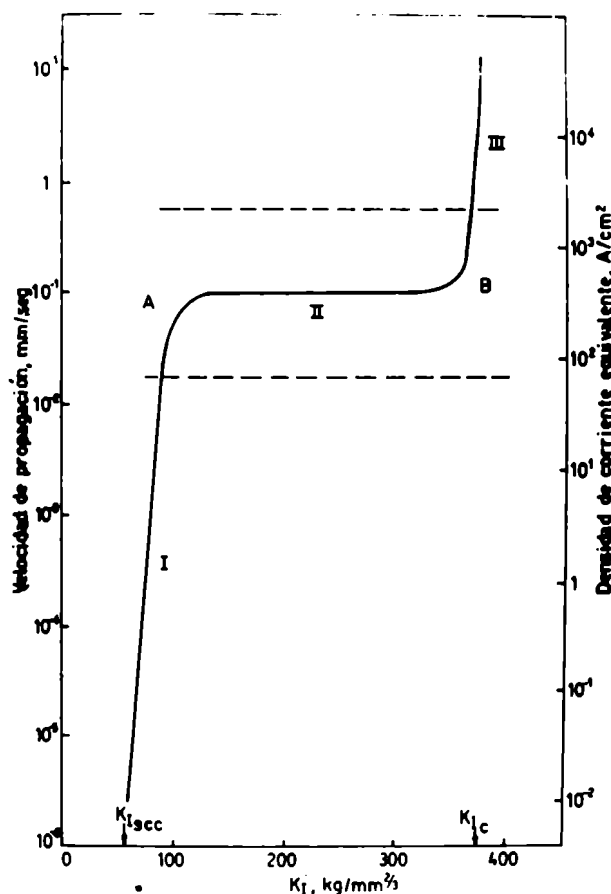


Fig.133. Representación esquemática del efecto de K_I sobre la velocidad de propagación de las fisuras de diferentes aleaciones de Titanio en soluciones acuosas o metanólicas de haluros con diferentes potenciales aplicados(2). Se han agregado en abscisas y ordenadas los valores habituales, así como la densidad de corriente equivalente.

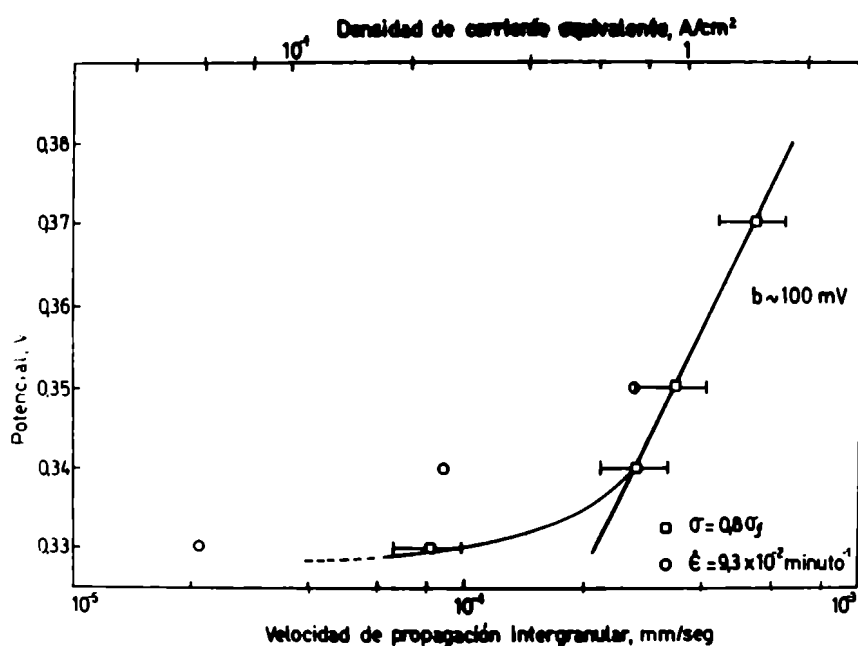


Fig.134. Velocidad media de propagación intergranular (o densidad de corriente equivalente) en función del potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N.

hasta que se alcanza cierta tensión efectiva en el vértice de la misma, σ' , que provocaría la transición al modo de propagación transgranular. En nuestros ensayos es imposible, por las características de las probetas empleadas, definir K_I , pero considerando aplicable en forma aproximada el enfoque de la Mecánica de Fractura se puede hablar de cierto K equivalente a la tensión efectiva que antes mencionamos. Entonces, en un ensayo dado, con un potencial establecido, el valor de K que caracterizaría el campo de tensiones en el vértice de la fisura iría variando a lo largo del eje de las abscisas en la representación de la Fig.133 a medida que la fisura avanza. Se tendría así la propagación intergranular, con una velocidad que aumenta a través del tiempo, hasta alcanzar un valor de K que implica velocidades de propagación extremadamente altas ($\sim 10^{-1}$ mm/seg), pero esencialmente un modo de propagación distinto: el transgranular. Continuaría la propagación transgranular hasta alcanzar otro valor de K para el cual se produce la transición a la fractura dúctil, etapa en la cual la velocidad de propagación puede ser del orden de 10^5 mm/seg.

El mencionado análisis no implica necesariamente reconocer que existe continuidad en la variación de la velocidad con respecto a K , sino que puede existir una variación súbita para una determinada velocidad de propagación intergranular, al tomar K un valor dado.

La conclusión del análisis precedente es que la contribución al tiempo de fractura de las propagaciones transgranular y dúctil es despreciable frente al lapso que insume el avance de la disolución intergranular, por lo tanto, la etapa controlante de la corrosión bajo tensiones del Zircaloy-4 en soluciones acuosas de cloruros sería la penetración intergranular. En las curvas densidad de corriente/tiempo, de las cuales la representación de la Fig.65 es un ejemplo, no se muestra -como ya se señaló- ninguna discontinuidad que pueda ser asignada a una modificación en el modo de propagación. Quizá se podría asignar a la propagación transgranular el ascenso final de corriente que se registra en esos casos, pero como también se aclaró sólo abarca un intervalo final que corresponde al 1% del tiempo de fractura.

Se puede calcular entonces la velocidad promedio de propagación intergranular a partir de los tiempos de fractura, t_f , y de la medición en las fractografías de la distancia recorrida por la fisura intergranular, para cada uno de los potenciales ensayados. Los resultados obtenidos aparecen representados en la Fig.134. Para los potenciales superiores al potencial de picado los valores de velocidad de propagación, expresados en términos de la densidad de co

riente equivalente según la ecuación (3.XIV) cumplen con la ecuación de Tafel originando una pendiente $b = 100$ mV. Sin embargo el hecho más significativo surge cuando se representan sobre el mismo gráfico los valores de velocidad de propagación predichos sobre la base de los ensayos con el electrodo en deformación (Tabla VI). Se advierte que los mismos a lo sumo difieren en menos de un orden. La concordancia es cada vez mayor a medida que se eleva el potencial, como se podía preveer teniendo en cuenta el análisis efectuado en la Sección 1.2.1 de este Capítulo. El factor determinante de la diferencia parecería estar asociado a la repasivación, ya que a pesar de que los ensayos fueron efectuados con una velocidad de deformación relativamente baja, a medida que el potencial aumenta con respecto al potencial de picado se atenúa la influencia de la repasivación y la coincidencia entre los valores predichos y los hallados resulta muy buena.

Se podría preveer una nueva desviación, pero de signo contrario, con potenciales superiores a los representados, ya que en las probetas traccionadas con una carga constante se insinuaba un aumento en la densidad de las zonas atacadas; este efecto no tiene porqué traducirse en la velocidad de propagación, pero sí en el cálculo de la densidad de corriente para la superficie libre de óxido. Esto explicaría la competencia entre la corrosión bajo tensiones y el picado mencionado por Graf y Springe⁽⁵⁷⁾. Se tiene un angosto rango de potenciales en el cual el picado conduce a la corrosión bajo tensiones por encima del mismo^{el} el picado se generalizaría y podría competir con la corrosión bajo tensiones.

Hay dos observaciones que conviene comentar algo más para completar el análisis efectuado. La cantidad de electricidad que circula en los ensayos a diferentes potenciales es constante, dentro del margen de error experimental que presenta esta medición relativamente aproximada. Esto confirma el papel de la disolución anódica en la propagación intergranular. La distancia de penetración intergranular también es aproximadamente constante, siendo independiente del potencial, por lo cual en primera aproximación el factor determinante de la transición intergranular-transgranular sería la tensión efectiva en el vértice de la fisura. Probablemente también influye que la velocidad de propagación está incrementada progresivamente por el aumento de la intensidad de tensiones en el vértice de la fisura debido al aumento del tamaño de la misma.

Como se mencionó al analizar las fractografías de la zona intergranular

la propagación de la fisura va acompañada de un intenso ataque de los granos. Sin embargo dicha corrosión intragranular aparece atenuada en los granos próximos al límite intergranular-transgranular, probablemente indicando que los mencionados granos han estado expuestos poco tiempo a la solución presente en la fisura. No se observan indicios de la existencia de túneles que podrían dar lugar a la propagación transgranular al permitir la ruptura de los ligamentos de metal existentes entre los mismos por la acción de la tensión. Este modelo fue postulado para explicar la corrosión transgranular de los aceros inoxidables⁽⁶²⁾.

Un examen de los diferentes modelos que se podrían plantear para explicar la propagación transgranular de las fisuras se desarrollará en la próxima Sección. La hipótesis planteada hasta el presente es que las velocidades de propagación de la etapa transgranular son de un orden equivalente a las halladas en las aleaciones de Titanio, o sea aproximadamente de 10^{-1} mm/seg, mientras que las velocidades promedio de propagación intergranular medidas se hallarían entre 10^{-4} y 10^{-3} mm/seg. La propagación intergranular sería un proceso de disolución anódica, por lo tanto controlado esencialmente por el potencial, aunque existiría una influencia de la tensión aplicada, que aceleraría dicha disolución al aumentar la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura.

1.3.2 Ensayos de tracción con una velocidad de deformación constante

El empleo del electrodo en deformación cubriendo un rango extremadamente amplio de velocidades de deformación -su magnitud se varió aproximadamente en cuatro órdenes- permitió aprovechar los dos aspectos esenciales de dicha técnica de estudio de la corrosión bajo tensiones. Con velocidades de deformación lentas se logró el desarrollo de fisuras que conducían a la fractura del material por corrosión bajo tensiones. Con velocidades de deformación relativamente altas se logró simular las condiciones de disolución prevaletientes en el vértice de una fisura que se propaga.

Como se pudo observar en las Figs.80 y 81 las dos propiedades mecánicas afectadas por la presencia del medio corrosivo y la aplicación de un potencial igual o superior al potencial de picado son la deformación de rotura ϵ_r , que nos da una medida de la ductilidad, y la resistencia a la tracción, que es

equivalente en nuestro caso a la tensión de rotura σ_r . Así, el empleo de una adecuada velocidad de deformación permite detectar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en función del potencial. Dicha susceptibilidad, que se puede medir con ambas magnitudes se incrementa notoriamente a medida que se aumentan los potenciales aplicados con respecto al potencial de picado.

No es evidente una influencia del medio corrosivo y del potencial en la tensión de fluencia σ_f , ni en el módulo de Young. Esto parecería un resultado previsible, teniendo en cuenta que dichas magnitudes están asociadas a propiedades metalúrgicas de la aleación que se definen en aquellos rangos de deformación, elástico en el segundo caso y correspondiente a la transición entre el comportamiento elástico y plástico para la primera, rangos en los cuales cuando la carga se aplica dinámicamente, no se aprecia la iniciación de fisura alguna. Sin embargo, recientemente se ha señalado⁽²⁾ cierta influencia del medio corrosivo en el límite de fluencia de algunas aleaciones de Titanio.

Al variar la velocidad de deformación manteniendo el potencial constante, como se muestra en las Figs. 82 y 83, se evidencia que existe una velocidad de deformación máxima por debajo de la cual es posible detectar corrosión bajo tensiones cuando el potencial aplicado es superior al potencial de picado. Con velocidades de deformación superiores prevalece la fractura dúctil de la aleación sobre la propagación intergranular y transgranular de las fisuras.

Se pudo confirmar, tanto con el potencial correspondiente al rango de pasividad como en aire, el aumento de la tensión de rotura que acompaña el aumento en la velocidad de deformación. Cuando se trata de determinaciones de ductilidad la dispersión promedio oscurece el efecto de la velocidad de deformación, aunque se puede advertir una disminución de la ductilidad cuando aumenta aquella. Se confirma así el aumento que experimenta el exponente de la expresión que representa el endurecimiento por trabajado cuando se aumenta la velocidad de deformación, efecto conocido como sensibilidad ante la velocidad de deformación (sensivity rate)⁽¹⁶⁵⁾. El efecto de la velocidad de deformación sobre la tensión de fluencia concuerda con el análisis anterior, con la particularidad, ya mencionada, que no depende del medio ni del potencial.

A pesar de cierta dispersión en los datos de las magnitudes medidas, indudablemente asociada a las dimensiones "no-normalizadas" de los especímenes, el comportamiento general es suficientemente claro e ilustrativo.

Sólo queda por destacar el comportamiento observado en el rango catódico,

en el cual según las Figs.80 y 81, no se registra ningún deterioro de las propiedades mecánicas. Las implicancias de esta observación se tendrán en cuenta más adelante.

Otra ventaja que presenta el estudio de la variación de las propiedades mecánicas en función de la velocidad de deformación es que permite efectuar una estimación de la velocidad promedio de propagación de las fisuras. En particular en el gráfico de la Fig.80 correspondiente a un potencial de 0,34 V, se observa que la deformación de rotura, expresada porcentualmente, varía muy significativamente con la velocidad de deformación. Teniendo en cuenta que se está traccionando con una velocidad de deformación constante, para cada valor de la deformación de rotura se tiene un tiempo de fractura correspondiente. Como por ejemplo se observa en los gráficos de las Figs.87 y 88 dicho tiempo de fractura no es igual al tiempo requerido para propagar la fisura, pues existe un lapso previo a su iniciación en el cual el material se deforma elásticamente, sin que en forma simultánea aparezca un ascenso de la densidad de corriente que indique que se ha iniciado la disolución. Es decir que dicho tiempo de fractura es la suma de dos términos

$$t_f = t_e + t_p \quad (3.XXVI)$$

donde t_e es el lapso que transcurre mientras el material deforma en el rango elástico y t_p representa el tiempo correspondiente a la deformación plástica, que es igual al intervalo en el cual se produce la propagación de la fisura.

Con la ecuación (2.XII) ya habíamos separado el término que corresponde a la deformación plástica de la deformación total. Se tiene entonces

$$\epsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} = \dot{\epsilon} \cdot t_p = \dot{\epsilon} (t_f - t_e) \quad (3.XXVII)$$

en la cual l_0 representa la longitud inicial, Δl la elongación y $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación. Resulta obvio que la diferencia $(t_f - t_e)$ en función de la velocidad de deformación corresponde a una hipérbola, si ϵ_p es una constante. Dicha ecuación se puede linealizar tomando logaritmos, con lo cual resulta

$$\log (t_f - t_e) = \log 60\epsilon_p - \log \dot{\epsilon} \quad (3.XXVIII)$$

en la cual el coeficiente 60 representa la conversión necesaria para expresar el tiempo en segundos, con ϵ en minuto⁻¹.

La representación de la mencionada ecuación se puede observar en la Fig. 135. Como cabía esperar los datos obtenidos en aire y cuando el Zircaloy-4 está expuesto a la solución con un potencial de 0,32 V caen sobre la recta, ya que $\epsilon_p = 0,12 \pm 0,01$. El resultado útil es que también se linealiza la representación cuando el potencial es 0,34 V y las velocidades de deformación corresponden a un rango donde se detecta corrosión bajo tensiones, originando también una recta pero con una pendiente menor. El cambio de pendiente con un potencial de 0,34 V se produce a la velocidad de deformación a la cual ya no se detecta el fenómeno, pues la deformación de rotura tiene el mismo valor que en aire o en el rango pasivo. Precisa así, unívocamente, un intervalo que corresponde a la propagación de la fisura. Sólo nos resta definir, de una manera un tanto arbitraria, cuál es la mínima fisura detectable. Por cierto, esto depende del instrumento de observación, pero la experiencia obtenida mediante la observación de fractografías con el microscopio electrónico de barrido indica que a lo sumo 30 μ es una magnitud adecuada (representa aproximadamente 2 a 3 granos). El tiempo requerido para la propagación, de acuerdo a lo que surge de la representación gráfica, es de 90 ± 5 seg, con lo cual resulta una velocidad promedio de propagación así estimada de $(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ mm/seg. El resultado obtenido es ligeramente mayor que el hallado con el mismo potencial mediante ensayos donde se somete al Zircaloy-4 a una carga igual al 80% del límite de fluencia, es decir un ensayo de características totalmente diferentes, realizado además con un material de distinta procedencia y con otro tipo de trabajado mecánico.

Por cierto que la estimación anterior se hizo sobre la base de considerar que la corrosión bajo tensiones está controlada en su velocidad por la disolución anódica intergranular, como fué analizado en la Sección anterior.

Examinando ahora el comportamiento anódico es necesario destacar un conjunto de evidencias que permiten caracterizar dicha etapa intergranular, típica de la corrosión bajo tensiones del Zircaloy-4 en soluciones acuosas neutras de cloruros.

Como se observa en la Fig.84 por debajo del potencial de picado se produce la repasivación de la aleación alcanzándose una densidad de corriente estacionaria que es prácticamente independiente del potencial. Este hecho ya se había señalado en la Sección anterior al analizar el comportamiento de cinti-

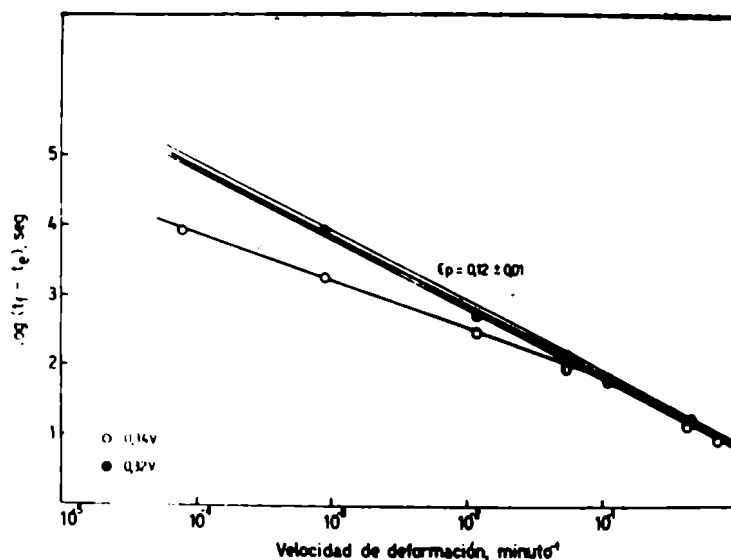


Fig.135. Logaritmo del tiempo de propagación de las fisuras en función de la velocidad de deformación, con dos potenciales, uno superior y otro inferior al de picado. Zircaloy-4 en ClNa 1N. ϵ_p representa la deformación plástica de rotura en aire.

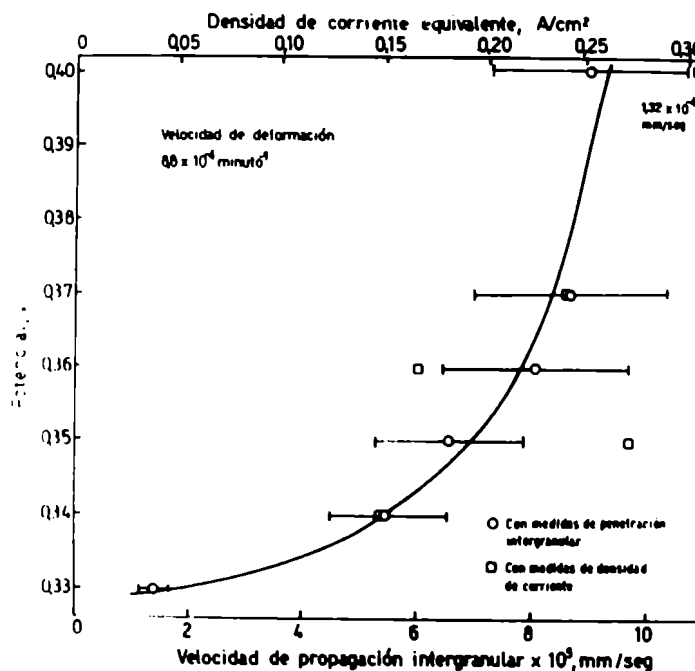


Fig.136. Velocidad media de propagación intergranular (o densidad de corriente equivalente) en función del potencial. Zircaloy-4 en ClNa 1N. $\epsilon = 8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$.

llas de este material traccionadas con una velocidad de deformación de $9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹. En el mencionado rango de potenciales la repasivación se produce independientemente de la velocidad con que se efectúa la deformación, tal como aparece sintetizado en la Fig.93. El efecto de la velocidad de tracción sólo se traduce en un incremento de la densidad de corriente estacionaria y en el hecho que se requiere superar un valor de deformación cada vez más elevado para alcanzar dicho estado estacionario.

La Fig.94 expresa gráficamente la primera de ambas observaciones. A pesar que se requerirían más datos para asegurarlo, el aumento de la densidad de corriente estacionaria cumple con una ecuación lineal respecto de la velocidad de deformación sólo cuando ésta es superior a $1,1 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹. Dicha ecuación es:

$$i_p = 3,73 \times 10^{-4} (\dot{\epsilon} - 0,07) \quad (3.XXIX)$$

Con dichas velocidades el comportamiento es igual al observado en el caso α del Circonio y cabe por lo tanto una interpretación similar a la desarrollada en la Sección 1.1 de este Capítulo. Para analizar el comportamiento con las velocidades de deformación más bajas conviene en primer término considerar el caso extremo, o sea una velocidad de deformación de $8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹. Si el tiempo en que se produce la repasivación es constante para un potencial dado, pero además en el rango pasivo no depende del potencial, una velocidad de deformación muy lenta implica que el número de escalones de deslizamiento formados en la unidad de tiempo es demasiado pequeño como para que la disolución de la aleación se traduzca en un incremento significativo de corriente. Prácticamente se podría decir que todo el espécimen está permanentemente pasivado. El pequeño incremento de la densidad de corriente que se podría medir macroscópicamente depende sólo de la variación del área expuesta y estaría dado por una expresión formalmente equivalente a la (3.XI), con lo cual

$$\Delta i = i_p^0 \cdot \epsilon_p / 2 \quad (3.XXX)$$

que si se calcula para $\epsilon_p = 12 \times 10^{-2}$ resulta ser igual a $0,24 \times 10^{-7}$ A/cm² con lo cual, como consecuencia de la tracción, la densidad de corriente ascendería desde aproximadamente 4×10^{-7} A/cm² a $4,2 \times 10^{-7}$ A/cm². En realidad en el gráfico de la Fig.93 así como en el de la Fig.84 donde están representados otros potenciales del rango pasivo, lo que se observa es un descenso de la den

sidad de corriente. Esto se debe a que con velocidades tan lentas el ensayo tiene una duración de aproximadamente dos horas, tiempo en el cual la densidad de corriente pasiva observada con probetas sin traccionar decae muy lentamente, para alcanzar valores realmente estacionarios en exposiciones muy prolongadas. En estas condiciones, es decir con un potencial pasivo y con velocidades de deformación muy bajas, el electrodo en deformación prácticamente se comporta como un electrodo estático. A medida que la velocidad de deformación aumenta la frecuencia de aparición de escalones de deslizamiento también aumenta. Parecería que se debe superar cierto valor crítico del producto de dicha frecuencia por el tiempo de repasivación para que se cumpla la relación lineal entre la velocidad de deformación, que evidentemente es directamente proporcional a la frecuencia de aparición de escalones de deslizamiento en la superficie, y la densidad de corriente estacionaria.

Justamente con las velocidades de deformación inferiores a aquella en la cual se comienza a cumplir la mencionada relación lineal, se puede detectar la corrosión bajo tensiones tal como se observa en la Fig.82 o en la Fig.135, cuando el potencial es superior al de picado.

Analizaremos a continuación el comportamiento observado con potenciales iguales o superiores al de picado. Cuando se emplean velocidades de deformación superiores a $1,1 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹ el resultado es esencialmente similar al hallado con las cintillas de Zircaloy-4 traccionadas con una velocidad de deformación de $9,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹. Aparte del hecho que el material se fractura en forma dúctil la densidad de corriente tiende a un valor estacionario. Cabe aclarar que entre estos dos valores de velocidad de deformación, se produce el cambio de comportamiento representado en la Fig.135. Que las cintillas no hayan experimentado corrosión bajo tensiones probablemente se debe a que la velocidad de propagación es ligeramente inferior al tratarse de un material de distinta procedencia.

La diferencia importante en el comportamiento anódico se observa con las velocidades de deformación a las cuales se detecta susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. Después del ascenso exponencial de la densidad de corriente que se puede apreciar en las figuras donde se efectuó la representación de la densidad de corriente en escala logarítmica, se presenta el ascenso lineal. Durante esta etapa se produce la fractura por corrosión bajo tensiones. Así no se presenta la tercera etapa en que se tiene, con mayores velocidades, una corriente que tiende a valores estacionarios. Comparando estas observaciones

con las efectuadas en los ensayos donde se sometió la aleación a la acción de una carga constante, se infiere que la propagación de las fisuras conduce a la fractura del material por corrosión bajo tensiones cuando se mantiene un ascenso lineal de la densidad de corriente con respecto al tiempo.

Este hecho se produce con diferentes potenciales y una velocidad de deformación dada, como se aprecia en las Figs.85 y 96, así como para el extenso rango de velocidades de deformación comprendido entre $8,0 \times 10^{-5}$ minuto⁻¹ y $5,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ cuando se tracciona con un potencial de 0,34 V, como lo evidencian las Figs.93 y 95. Se podría probablemente generalizar a otros los sistemas que presentan corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas de cloruros para potenciales superiores al potencial de picado, cuando el proceso está controlado por la disolución anódica. Es ilustrativo, en ese sentido, el comportamiento observado con Al-4%Cu envejecido, en solución acuosa de ClNa 1N⁽⁴⁰⁾.

Considerando la Fig.96 donde se representa en escala lineal la densidad de corriente en función de la deformación plástica ϵ_p , cuando se deforma la aleación con una velocidad de $8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹, se puede calcular la densidad de corriente en la superficie metálica desprovista de la película de óxido en función del potencial recurriendo al método planteado en la sección 1.1 de este capítulo, y a partir de la misma, la velocidad de propagación de acuerdo a lo considerado en la Sección 1.2.1.

En este caso, debido a que la velocidad de deformación es muy baja, las mediciones del ascenso de corriente no son tan reproducibles e inclusive en la figura mencionada se nota que no se produce un aumento continuo en las pendientes de la zona lineal de las curvas con el aumento del potencial, como se podría preveer. De todas maneras se puede obtener una estimación aproximada de las velocidades de propagación. Cabe hacer una aclaración importante. Como ya se mencionó al resumir el conjunto de observaciones microscópicas efectuadas sobre las superficies cilíndricas de estos especímenes, el ataque se concentra principalmente en la fisura que conduce por último a la fractura, de modo que a diferencia de lo que sucede en los ensayos con velocidades de deformación elevadas, el cálculo de la densidad de corriente sobre la superficie libre de óxido contempla en este caso una contribución muy importante de lo que sucede en el vértice de la fisura que se está propagando. Esta situación se tiende a desdibujar con potenciales más elevados, porque en esos casos comienzan a ser atacadas otras zonas y porque también es más intenso el ataque intragranular.

Los valores que se obtuvieron empleando las ecuaciones (3.XII) y (3.XIV) están resumidos en la Tabla siguiente

TABLA VII

E(V)	i' (A/cm ²)	V (mm/seg)
0,34	$1,45 \times 10^{-1}$	$5,28 \times 10^{-5}$
0,35	$2,66 \times 10^{-1}$	$9,68 \times 10^{-5}$
0,36	$1,63 \times 10^{-1}$	$5,94 \times 10^{-5}$
0,37	$2,36 \times 10^{-1}$	$8,60 \times 10^{-5}$
0,40	$3,64 \times 10^{-1}$	$1,32 \times 10^{-4}$

Se puede comprobar que no se cumple la secuencia previsible de aumento de la densidad de corriente en la superficie libre de óxido en función del aumento del potencial, pero como se mencionó el problema es de índole experimental. Los valores son relativamente concordantes con los hallados en la Sección 1.2.1 de este Capítulo, a pesar de tratarse de materiales de diferente origen y con un proceso de trabajado distinto, y posteriormente podrán ser comparados con otros hallados por un método completamente distinto.

Se analizará ahora para un mismo potencial, 0,34 V, el efecto de la velocidad de deformación sobre la densidad de corriente, tal como aparece representado en la Fig.93. A pesar que desde el punto de vista de la corrosión bajo tensiones el comportamiento cambia a partir de una velocidad de deformación igual a $1,1 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹, ya que para velocidades menores no se supera la etapa de ascenso lineal para todas las velocidades de deformación existe una curva prácticamente común de la densidad de corriente en función de la deformación plástica. Esto indica claramente que desde el punto de vista de la disolución anódica el fenómeno es el mismo. A bajas velocidades de deformación se manifiesta como corrosión bajo tensiones y a altas velocidades de deformación como un ataque algo más distribuido, aunque siempre localizado preferentemente en los límites de grano favorecido por la deformación plástica que se le impone al material. Aunque relacionados es importante aclarar que son fenómenos cualitativamente diferentes y esto se traduce, aparte de otros aspectos, en la discontinuidad que se observa en la Fig.135 cuando el potencial es 0,34 V. En común tienen el hecho de una disolución preferencial sobre una superficie don-

de se ha provocado la rotura de la película pasivante; la morfología del ataque inicial no depende de la velocidad de deformación pero su desarrollo sí, y el pasaje de la fisuración al ataque superficial de acuerdo a la Fig.135, se prevee para una velocidad de deformación de $1,0 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹. Por debajo de esta velocidad el material se fractura por corrosión bajo tensiones y el ascenso de la corriente se interrumpe por dicha razón cuando su relación con el tiempo o con la deformación es todavía lineal.

Sin embargo, debe ser remarcado que dicha zona lineal es común a todas las velocidades de deformación, como se observa en la Fig.95. La recta que promedia todas las experiencias efectuadas corresponde a la siguiente ecuación

$$i = 8,2 \times 10^{-2} (\epsilon_p - 2,2 \times 10^{-2}) \quad (3.XXXI)$$

que da la densidad de corriente en A/cm² en función de la deformación plástica.

Dicha relación lineal permite calcular nuevamente la densidad de corriente sobre la superficie desprovista de óxido, mediante el empleo de las ecuaciones (3.XII) y (3.XIV).

La mencionada densidad de corriente i' resulta ser igual a $1,64 \times 10^{-1}$ A/cm², la cual correspondería a una velocidad media de propagación de la fisura, igual a $6,0 \times 10^{-5}$ mm/seg. Este cálculo origina valores ligeramente superiores a los dados en la Tabla VII para 0,34 V, probablemente por el mayor peso que tienen las determinaciones efectuadas con velocidades de deformación superiores las cuales determinan rangos más extensos de corriente donde se cumple la relación lineal.

Las observaciones fractográficas, como ya se mencionó, revelaron la existencia de dos zonas que preceden a la fractura dúctil, la intergranular y la transgranular. El límite entre ambas es bien definido y permitió medir, en la dirección en que la fisura se propaga, la máxima penetración intergranular en cada ensayo. Los valores de penetración resultaron constantes para una velocidad de deformación dada, $8,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹, aunque se varíe el potencial y permitieron calcular la velocidad media de propagación en función del mismo sobre la base de descontar del tiempo de fractura t_f el lapso en el cual no se registra ascenso de la corriente t_e . Los resultados aparecen representados en la Fig.136 en la cual también se señala en abcisas la densidad de corriente equivalente que resulta al aplicar la ecuación (3.XV). En el mismo gráfico se

se los compara con los datos obtenidos a partir de calcular la densidad de corriente sobre la superficie desprovista de óxido tal como fueron resumidos en la Tabla VII. Pese a la dispersión ya comentada la concordancia es bastante significativa. La diferencia que se aprecia con 0,40 V se puede atribuir a que en este caso particular se produjo el desarrollo casi paralelo de dos fisuras: una de ellas fue la que condujo a la fractura final, pero el cálculo basado en las densidades de corriente por cierto no las discrimina, por lo cual da origen a un valor mucho más alto.

Si se efectúa un cálculo de velocidades medias de propagación en función de la velocidad de deformación con potencial constante, 0,34 V aplicando el mismo método se obtienen los resultados representados en la Fig.137.

Se puede comprobar que la estimación de la velocidad media de propagación efectuada a partir del gráfico de la Fig.135, expresada como V_A da una magnitud de la velocidad del orden correcto, el cual es además comparable al hallado en los ensayos de tracción bajo la acción de una carga constante: la velocidad resultó $(2,7 \pm 0,6) \times 10^{-4}$ mm/seg. Pero el aspecto que es necesario recalcar es que la velocidad de propagación depende de la velocidad de deformación.

Una forma adecuada de representar la influencia de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación sería recurrir a una representación equivalente a la empleada en la Fig.135, pero donde K_I la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura, esté reemplazada por la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$. En este tipo de ensayos tendría un significado equivalente al de K_I en el caso de los ensayos donde el material está sometido a una carga intensificada por una fisura. Dicha representación puede observarse en la Fig. 138 y lo que surge como una conclusión clara es que mientras las bajas velocidades de deformación permiten revelar más fácilmente la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, como se desprende de las Figs.80 y 81, por otra parte producen una disminución sensible de la velocidad de propagación. Aparentemente ésta, a su vez, tendería a un valor límite cuando las velocidades de deformación son del orden de 10^{-1} minuto⁻¹. El hecho que para velocidades de deformación superiores no se puede detectar corrosión bajo tensiones impide considerar si efectivamente la velocidad de propagación alcanza un valor límite equivalente al hallado para aleaciones de Titanio, de acuerdo a la representación de la Fig.133, que represente un cambio en el modo de propagación.

El problema reside en resolver si esta variación de la velocidad de propagación refleja la influencia de algún factor ligado a la índole de los ensayos

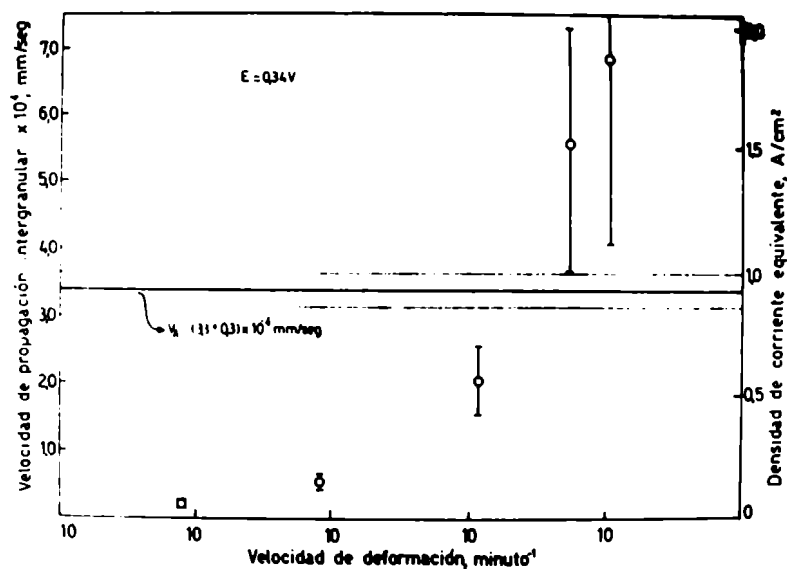


Fig.137. Velocidad media de propagación intergranular (o densidad de corriente equivalente) en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $E = 0,34$ V. V_A es la velocidad media de propagación intergranular, estimada a partir de la Fig.135.

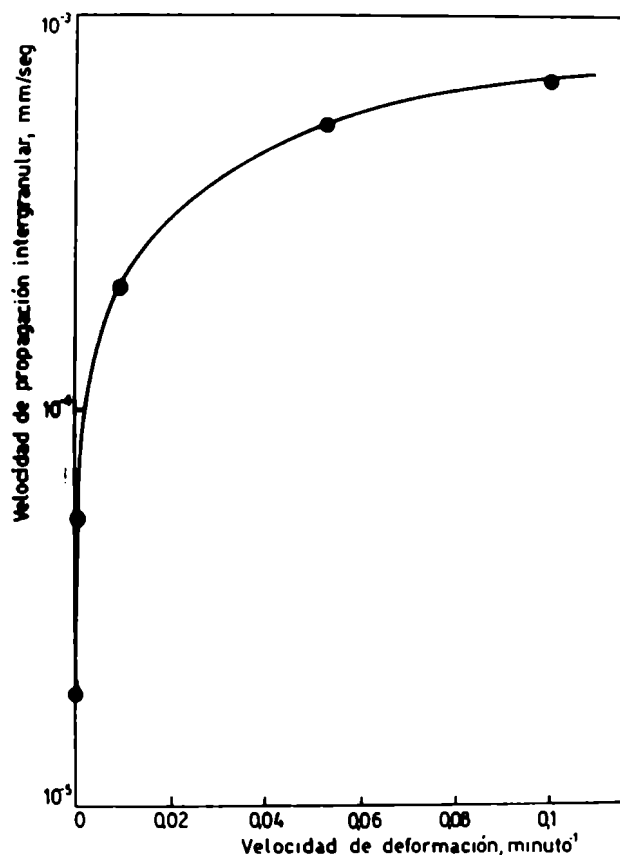


Fig.138. Velocidad media de propagación intergranular, representada en escala logarítmica, en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N, $E = 0,34$ V.

.

.

7

.

.

.

?

.

o realmente representa un hecho asociado al fenómeno de corrosión bajo tensiones. Esta última afirmación lleva implícitamente a plantear que para la propagación de una fisura, más que la intensidad del campo de tensiones en su vértice lo esencial es la variación de dicha intensidad en el tiempo. Desde este punto de vista la velocidad de deformación parece una magnitud claramente asociada al fenómeno, en tanto que no sólo es una variable experimental que se puede controlar, sino que sería proporcional a la velocidad con que se está formando el vértice de la fisura. Se ha hallado⁽¹⁹⁵⁾ que la velocidad de deformación en el vértice de una fisura que se está propagando bajo condiciones de carga dinámica, o sea con una tensión aplicada que es variable con el tiempo, cumple con la ecuación

$$\dot{\epsilon}_f \approx \frac{1}{l_p \cdot E} \left(\frac{K}{\sigma_f} \right) \dot{K} \quad (3.XXXII)$$

donde la intensidad del campo de tensiones puede estar dada por $K = \sigma(\pi a)^{1/2}$, con lo cual $\dot{K} = \dot{\sigma} (\pi a)^{1/2}$, siendo $\dot{\sigma}$ la velocidad de variación de la tensión mecánica aplicada; además E es el módulo de Young y l_p es la longitud de la zona deformada plásticamente que se extiende más allá del vértice de la fisura en propagación^(17,18).

Esta ecuación pone de manifiesto la extremada importancia que tiene el conocimiento no sólo del estado de tensiones en el vértice de la fisura, sino también de la manera en que está variando con el tiempo.

La experiencia de tracción interrumpida representada en la Fig.92 revela claramente esta influencia de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación y permitiría inferir que la velocidad de deformación microscópica que se tiene en el vértice de la fisura, además de las condiciones de cinética electroquímica son las que gobiernan el avance de la fisura. En el ensayo mencionado se observa que al interrumpir la tracción, lo que no significa que se haya eliminado la tensión aplicada al espécimen, sino que se la mantuvo constante, la velocidad de propagación de la fisura se modifica totalmente. Disminuye de una manera altamente significativa y da lugar a una disolución extendida lateralmente, con lo cual deja de avanzar la fisura. Existe una carga aplicada, pero su variación a través del tiempo se ha detenido y lo mismo sucede con la velocidad de deformación en el vértice de la fisura por lo cual ha decaído la velocidad de propagación.

La velocidad de deformación, representando una magnitud proporcional a la

velocidad de deformación en el vértice de la fisura que se propaga, no sólo influye sobre la velocidad de propagación en la zona intergranular, sino que es uno de los factores determinantes de la transición al modo transgranular de propagación como se advierte al representar la penetración intergranular en función del logaritmo de la velocidad de deformación, Fig.139. Los valores obtenidos se alinean a lo largo de una recta, representación en la cual se ha dado mayor peso a la determinación efectuada con una velocidad de deformación de $8,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ dado el gran número de fractografías observadas correspondientes a esa velocidad.

Los resultados anteriores llevan a reinterpretar los ensayos efectuados mediante la aplicación de una tensión constante. A pesar que la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura está influyendo, como aparece evidenciado en la ecuación (3.XXXII), se debe tener en cuenta en la misma que el cociente K/σ_f lo que refleja es el nivel de fluencia localizado, siendo K la magnitud que realmente determina la velocidad de deformación en el vértice de la fisura. Esta aparece en consecuencia, también como la variable controlante de la transición intergranular-transgranular en dicho tipo de ensayos. No es posible efectuar un análisis más riguroso porque el tipo de probetas empleadas y las características del material impiden su consideración en los términos que se plantean en Mecánica de Fractura. A pesar de ello es previsible una variación de K con el tiempo, o sea K , teniendo en cuenta, como lo expresa la ecuación (1.I), la variación del tamaño de la fisura a través del tiempo, a pesar que la tensión aplicada σ sea constante.

Resumiendo los aspectos ya analizados, se considera que por encima del potencial de picado el Zircaloy-4 se fractura por corrosión bajo tensiones a través de dos etapas, fractográficamente bien distinguibles que preceden a la fractura dúctil final. Una, la intergranular se debe a un proceso de disolución anódica estimulado por el incremento de tensión en el vértice de la fisura, en particular, por la velocidad con la cual se produce allí la deformación que puede dar lugar a la aparición de escalones de deslizamiento dejando expuesto el metal desprovisto de la película de óxido a una solución acidificada. Este ataque se localiza esencialmente en los límites de grano, pero va acompañado de una cierta disolución intragranular. Dicha localización de acuerdo a lo discutido en la Sección 1.2.1 de este Capítulo puede atribuirse a diferencias de composición química entre dichos límites y la matriz, pero además está incrementada por el efecto de deformación plástica que también se concentra

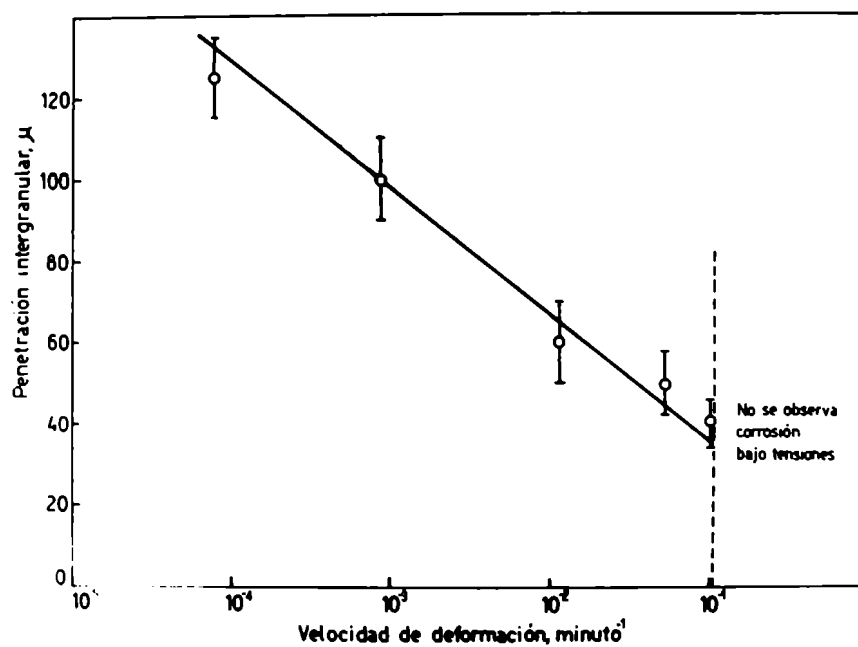


Fig.139. Penetración intergranular de la fisura en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en ClNa 1N, E = 0,34 V.

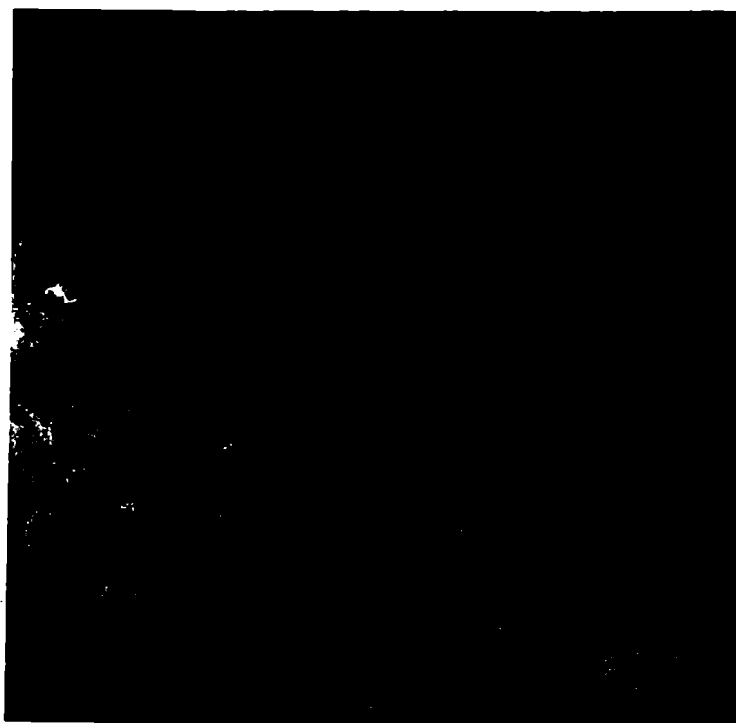


Fig.140. Fractografía de la superficie de fractura del Circonio traccionado con $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ en ClNa 1N y con E = 0,38 V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

allí. Esta última conclusión surge de la comparación de las superficies expuestas entre probetas traccionadas y sin traccionar. En las primeras el ataque intergranular es mucho más evidente y localizado, mientras que en las segundas dicho carácter preferencial tiende a desdibujarse a medida que progresa la disolución. Es decir que un proceso de disolución anódica, desde el punto de vista de las condiciones electroquímicas equivalente al picado, es realimentado positivamente por el efecto que produce la velocidad localizada de deformación en el vértice de la fisura. Estos dos procesos concurrentes determinan la velocidad de propagación intergranular y la transición al modo de propagación transgranular.

En este momento del análisis resulta imprescindible plantear una de las limitaciones serias del presente trabajo. La imposibilidad de medir en forma independiente la velocidad de propagación transgranular. Evidentemente ello está asociado a la hipótesis que permitió calcular las velocidades de propagación en la zona intergranular, es decir estimar que eran superiores en aproximadamente dos órdenes. Las mediciones de corriente efectuadas durante el transcurso de los ensayos no revelaron la existencia de alguna transición-cambio de pendiente o alguna otra discontinuidad en el registro de la misma que pudiera ser asociado al cambio en el modo de propagación de las fisuras.

El empleo de técnicas de emisión acústica⁽¹⁹⁶⁾ tampoco ha permitido discriminar entre diferentes modos de propagación en aleaciones de Circonio en soluciones metanólicas de ClH o de I₂, ni separar la llamada etapa de iniciación de la propagación en soluciones acuosas de ClNa⁽¹⁹⁶⁾.

La etapa transgranular no parece caracterizada, de acuerdo a las fractografías, por presentar algún tipo de clivaje. El Titanio, metal de estructura cristalina hexagonal compacta lo mismo que el Circonio, se conoce⁽²²²⁾ que tiende a clivar según un plano situado entre 12 y 16° respecto del plano basal. De todas maneras en un espécimen policristalino es imposible una coincidencia de granos tal que conduzca a una superficie de fractura enteramente formada por dichos planos. Se podría presentar alguna forma de ruptura dúctil que una el plano de clivaje de los granos orientados de manera diferente. Esto ha sido planteado por Cox⁽¹⁵¹⁾ al estudiar la fractura transgranular que presentan las aleaciones de Circonio en diferentes medios (Soluciones metanólicas de ClH o I₂, metales líquidos, etc.), particularmente porque en fractografías obtenidas cuando la fractura se produce en metales líquidos⁽¹⁵⁵⁾ los planos de clivaje aparecen bien definidos y es posible interpretar que la unión entre los mismos se produce por deslizamiento en los planos prismáticos originando un tipo

de fractura transgranular muy característico.

Dicho autor estudió también la corrosión bajo tensiones del Zircaloy-2 con bajo contenido de Níquel en soluciones acuosas de ClNa , en general polarizando sus probetas sometidas a una deformación total constante mediante técnicas galvanostáticas⁽¹⁵³⁾. Analizó el comportamiento correspondiente a la propagación transgranular, obteniendo imágenes fractográficas similares a las aquí presentadas. Desestimó la importancia de la iniciación y propagación intergranular, inclusive considerando que la primera correspondería a la formación de picaduras transgranulares. El intenso ataque que se manifiesta en las probetas por él ensayadas evidentemente desdibuja el proceso de iniciación y propagación intergranular, aunque también podría tratarse de diferencias debidas a la aleación y al tratamiento térmico, así como a la aplicación de niveles de tensión extremadamente altos, que conducirían a un ataque iniciado con una localización diferente. En una revisión posterior⁽⁴²⁾ distingue entre velocidades de iniciación y de propagación asignándoles valores de 2×10^{-5} mm/seg y $0,8-1,5 \times 10^{-1}$ mm/seg respectivamente, aunque no aparece suficientemente aclarada la forma en que fueron determinados ni el significado preciso de la etapa de iniciación. Otra determinación de velocidad, empleando en este caso especímenes con entalladura, arroja un valor para la etapa de propagación de 1×10^{-3} mm/seg, que parece un promedio ponderado de las velocidades arriba mencionadas. Estos resultados, al margen de los diferentes análisis de la etapa inicial, corroboran que la hipótesis de suponer que la propagación transgranular se desarrollaba con una velocidad por lo menos dos órdenes superior a la propagación intergranular era esencialmente correcta.

Conviene considerar en este momento lo que sucede con el Circonio. Tractionándolo en solución acuosa de ClNa 1N con un potencial de 0,38 V y con una velocidad de deformación de $9,8 \times 10^{-4}$ minuto⁻¹ se fracturó para un valor de deformación del 3,6%. Evidentemente se trataba de una fractura debida a corrosión bajo tensiones, como se puede observar en la Fig.140. La diferencia significativa con respecto al Zircaloy-4 es la topografía de la superficie de fractura en la primera etapa de propagación de la fisura. Como se observa con más aumento en la Fig.141, existen dos zonas características diferentes. La zona de propagación inicial no es intergranular, como se observaba en el Zircaloy-4, pero da origen -después de una penetración de aproximadamente 120 μ - a una zona transgranular similar a la hallada en la aleación. Empleando un aumento mayor, Fig.142, o mediante un estereo-par, Fig.143 es claramente visible

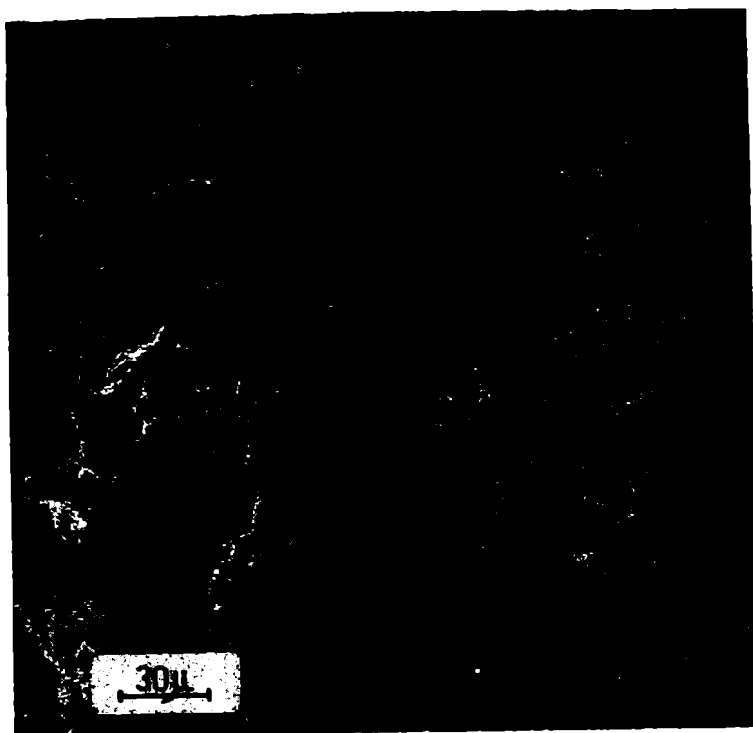


Fig.141. Fractografía de la primera zona y de la transición a la zona transgranular. Circonio en ClNa 1N. $E = 0,38 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

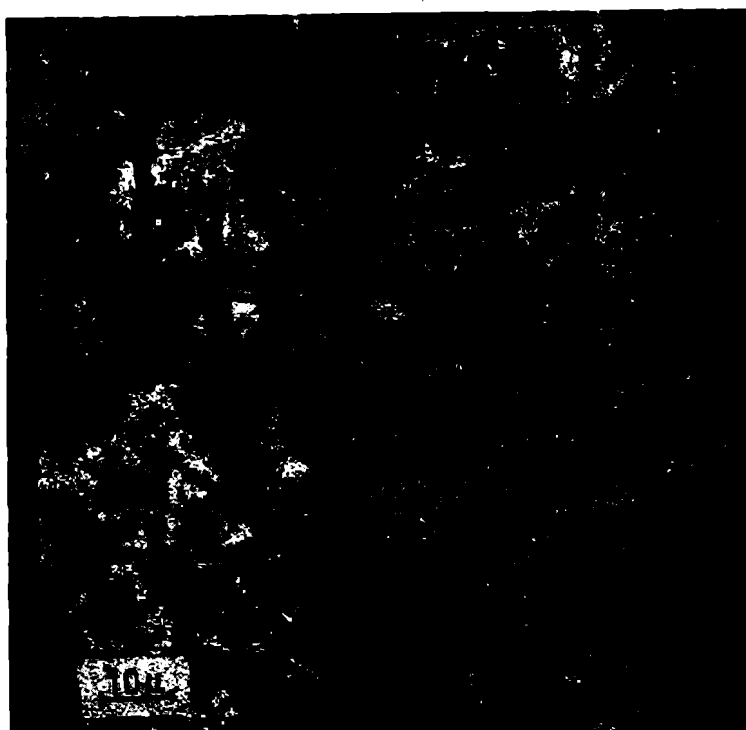


Fig.142. Fractografía de la zona inicial de propagación de la fisura. Circonio en ClNa 1N, con $E = 0,38 \text{ V}$ y $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

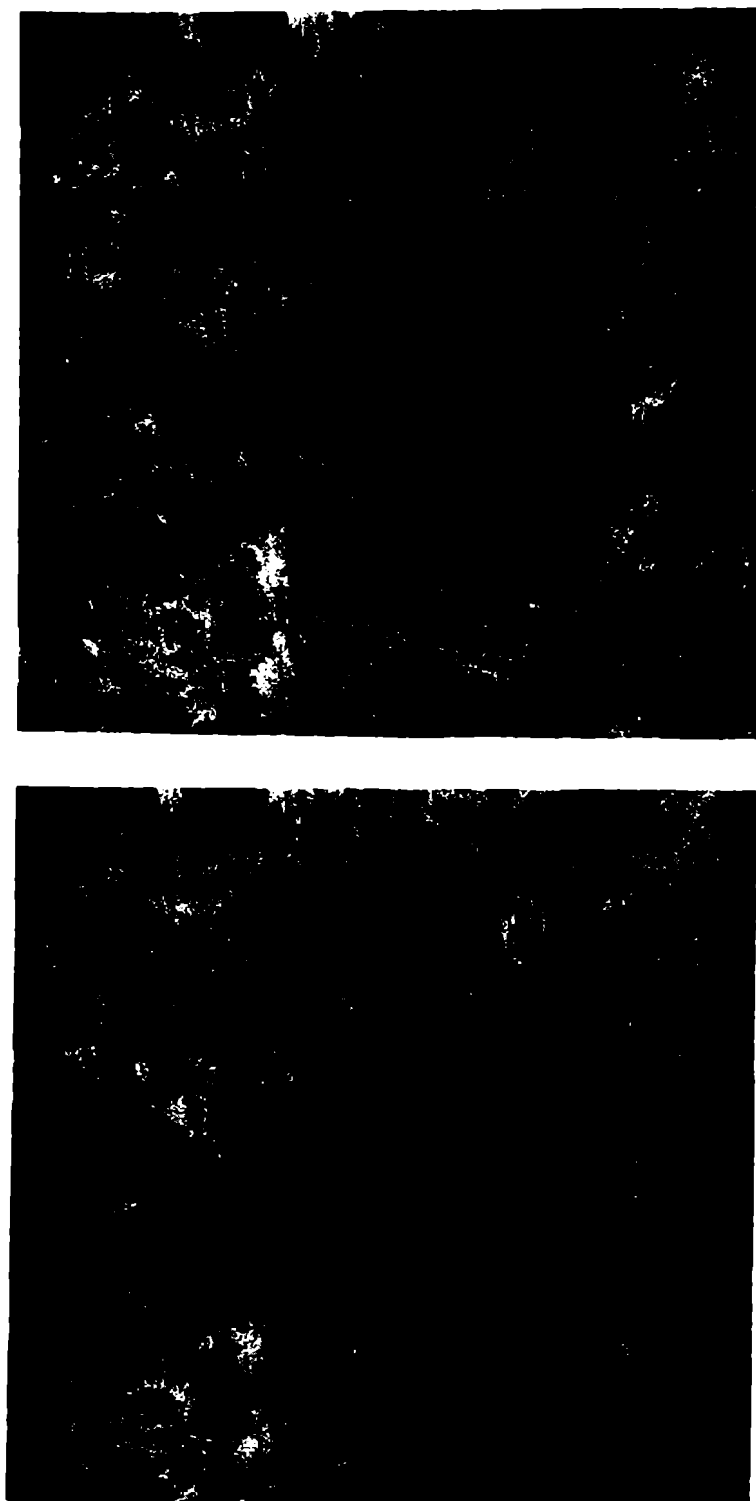


Fig.143. Fractografía de la zona inicial de propagación de la fisura. Circonio en $\text{ClNa } 1\text{N}$, con $E = 0,38 \text{ V}$ y $i = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.

1

2

3

la formación de cierto tipo de túneles producidos por disolución anódica, cuyas paredes presentan también un ataque fuertemente orientado. Es indudable que los mismos se inician a partir del ataque en las líneas de deslizamiento, tal como se muestra en las Figs.144 y 145. Mediante un estereo-par se puede observar en la Fig.146 el carácter orientado que presenta la disolución del metal en los canales formados en las líneas de deslizamiento, así como ciertos indicios de una profundización perpendicular al eje de los mismos, que son precisamente los túneles observados en la superficie de fractura. Si la zona transgranular es observada con un aumento mayor, Fig.147, se percibe que la misma, como antes se mencionó, es similar a la que presentaba el Zircaloy-4, aunque aparentemente existen facetas algo más planas que en éste. Esto se confirma mediante un estereo-par, Fig.148, donde se notan claramente planos de clivaje a diferentes alturas, así como superficies muy rugosas perpendiculares a los mismos, que en conjunto definen la superficie de fractura. Por cierto, dichos planos de clivaje no tienen la perfección observada en el caso de la fractura de las aleaciones de Circonio en metales líquidos⁽¹⁵⁵⁾, pero demostrarían que la descripción y la interpretación de las fractografías que se da a las correspondientes a la propagación transgranular en esos medios se aplica a las soluciones acuosas de ClNa .

Las observaciones efectuadas con el Circonio permiten complementar la descripción efectuada en el caso del Zircaloy-4. Existen dos etapas previas a la fractura mecánica final que deben ser distinguidas más que por la caracterización morfológica extremadamente general (intergranular o transgranular) por una especificación de las características que presenta la propagación de la fisura. La etapa inicial, intergranular, pero acompañada de una evidente corrosión intragranular de los granos en el caso del Zircaloy-4, está gobernada por un proceso de disolución anódica de la misma manera que la primera etapa transgranular en el Circonio. Difieren sólo en la localización de dicho ataque, evidentemente asociada a las diferencias de composición y de microestructura que existen entre la aleación y el metal.

La confirmación de que la primera etapa de la corrosión bajo tensiones del Circonio, consiste en un proceso de disolución anódica, reside en la posibilidad de predecir sobre la base de los resultados de los ensayos de tracción con velocidades de deformación elevadas analizados en la Sección 1.1 de este Capítulo, la velocidad de propagación de la fisura. Con un potencial de 0,38 V, el empleo de la ecuación (3.XV) y los resultados graficados en la Fig.129,

permiten prever una velocidad de propagación para la etapa controlada por disolución anódica de $2,5 \times 10^{-4}$ mm/seg. El dato obtenido para el Circonio fracturado por corrosión bajo tensiones, aclarando que se debió emplear el material sin recocer y por ende con un tamaño de grano mucho más chico, surgió de medir la penetración y considerar que el tiempo de fractura correspondía sólo a esa primera etapa. Dicha velocidad promedio resultó ser $5,7 \times 10^{-5}$ mm/seg o sea aproximadamente cinco veces inferior. A pesar de dicha diferencia, la concordancia es suficientemente satisfactoria para probar, ahora en el caso del metal que el proceso global está controlado por la disolución anódica en condiciones de deformación plástica y que la morfología del ataque guarda cierta relación con aquellos sistemas que en el espectro de Parkins (Fig.5) se fracturan por corrosión bajo tensiones debido a que la deformación genera caminos de disolución anódica preferencial. Como se esbozó en la Sección 1.1, sería el caso de un metal que experimenta el picado en soluciones acuosas de cloruros, aunque con una velocidad de nucleación lenta. Al deformarlo se produce una nucleación preferencial del picado en los escalones de deslizamiento lo cual conduce a la corrosión bajo tensiones.

Tampoco la iniciación en sí de la disolución, desde el punto de vista de considerar la morfología que adopta, es importante en cuanto a las características de la primera etapa de la propagación. Esto se revela al traccionar Zircaloy-4 con una velocidad de deformación de $1,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ en una solución acuosa de ClNa 1N tamponada con fosfatos para controlar el pH a 6,5. El ataque en la superficie del especimen pierde el carácter de una disolución preferencial en los límites de grano, aunque sin adoptar la forma más o menos redondeada que se observaba en el Circonio (Figs.36 y 37), tal como se puede observar en las Figs.149 y 150. Sin embargo, producida la fractura de la probeta por corrosión bajo tensiones, una fractografía con bajo aumento, Fig.151, revela la similitud de la misma con respecto a las observadas en soluciones sin tamponar. Con aumentos sucesivamente mayores, Figs.152 y 153, se evidencia que la propagación inicial es intergranular.

Los resultados recién descriptos confirmarían que la propagación intergranular de la fisura está intrínsecamente vinculada en soluciones acuosas de Cloruros a las propiedades metalúrgicas de la aleación, más que a variaciones en la composición del medio. En este caso es obvio que al comenzar la propagación intergranular, trayendo como consecuencia una acidificación en la zona de acceso restringido que es la fisura, el tampón no puede controlar el pH en la mis-

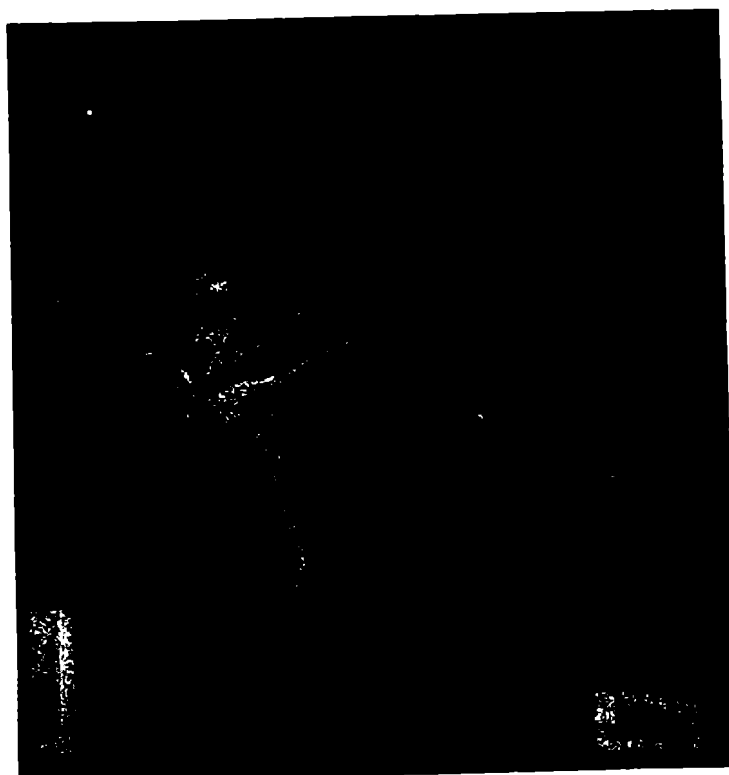


Fig.144. Ataque en escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N, con $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. (La flecha indica la dirección de tracción). Imagen obtenida con MEB, metalizando en Au-Pd.

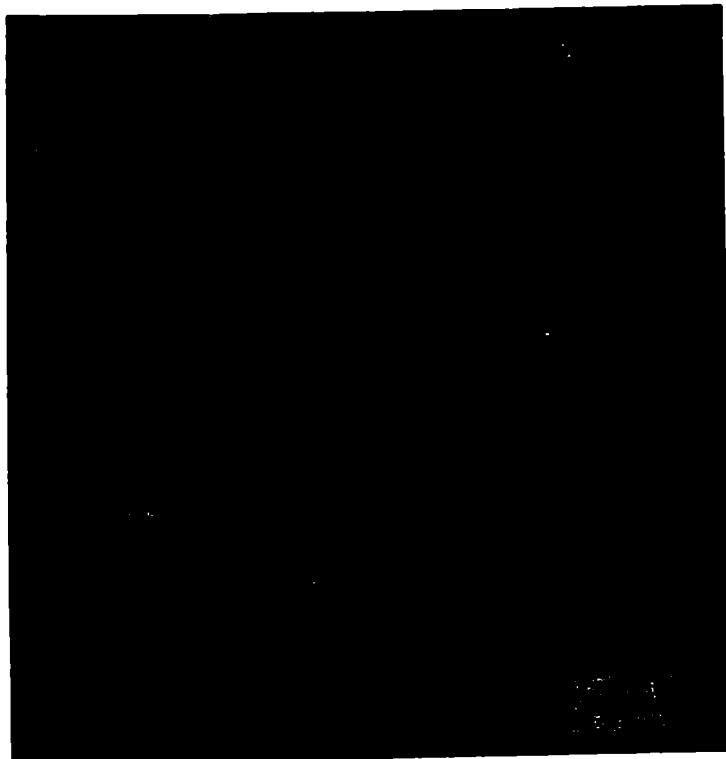


Fig.145. Ataque en forma de canal producido en los escalones de deslizamiento. Circonio en ClNa 1N, con $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

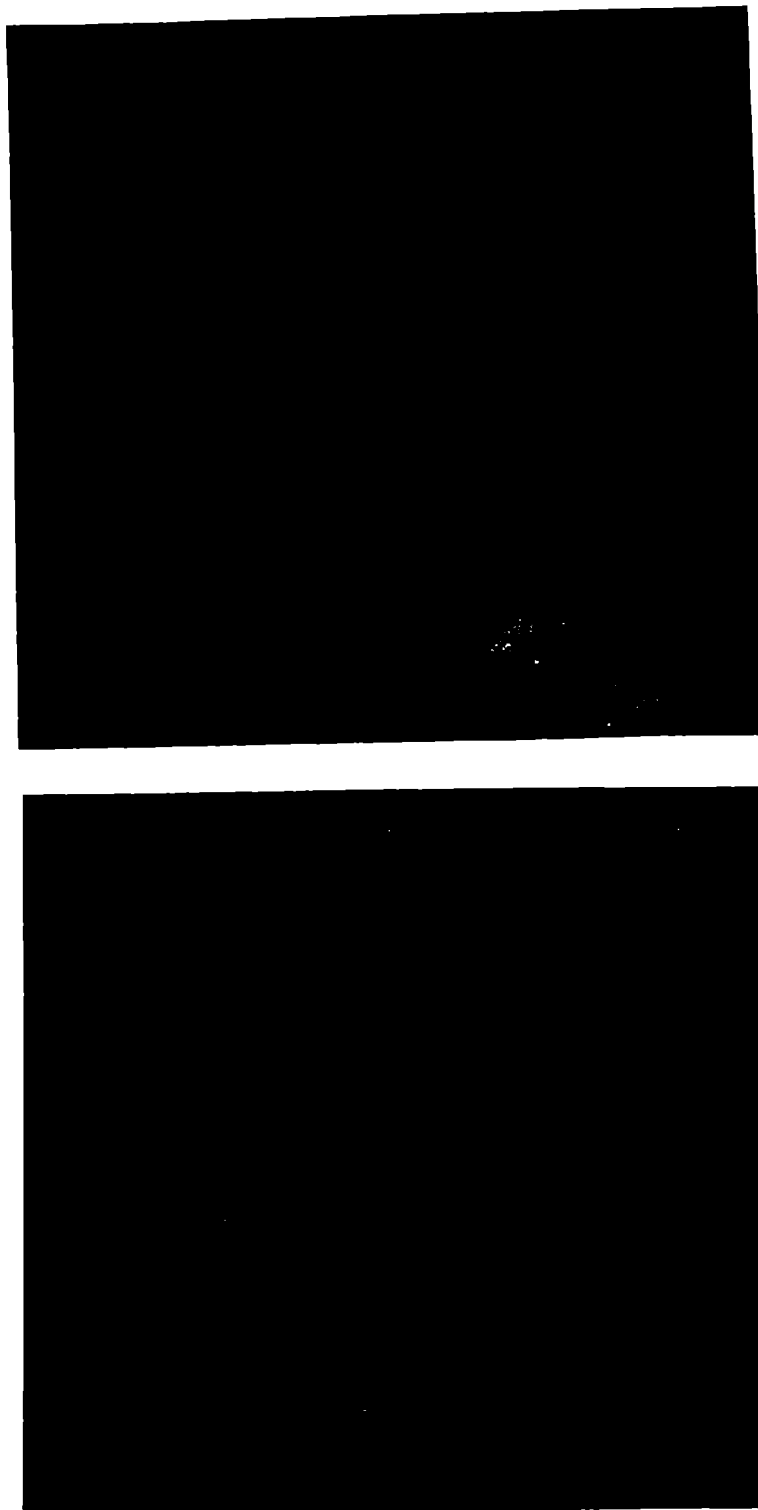


Fig. 146. Disolución del metal en los canales formados en los escalones de desluzamiento. Circonio en $\text{ClNa } 1\text{N}$, con $\dot{e} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.

1

1

1

1

1

1

1

1

1



Fig.147. Fractografía de la zona transgranular. Circonio en ClNa 1N, con $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.149. Iniciación del ataque del Zircaloy-4 en ClNa 1N tamponado con fosfatos ($\text{pH} = 6,5$), al traccionar con $\dot{\epsilon} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,34 \text{ V}$ (se observan productos de corrosión depositados; la flecha indica la dirección de tracción). Imagen obtenida con MEB.

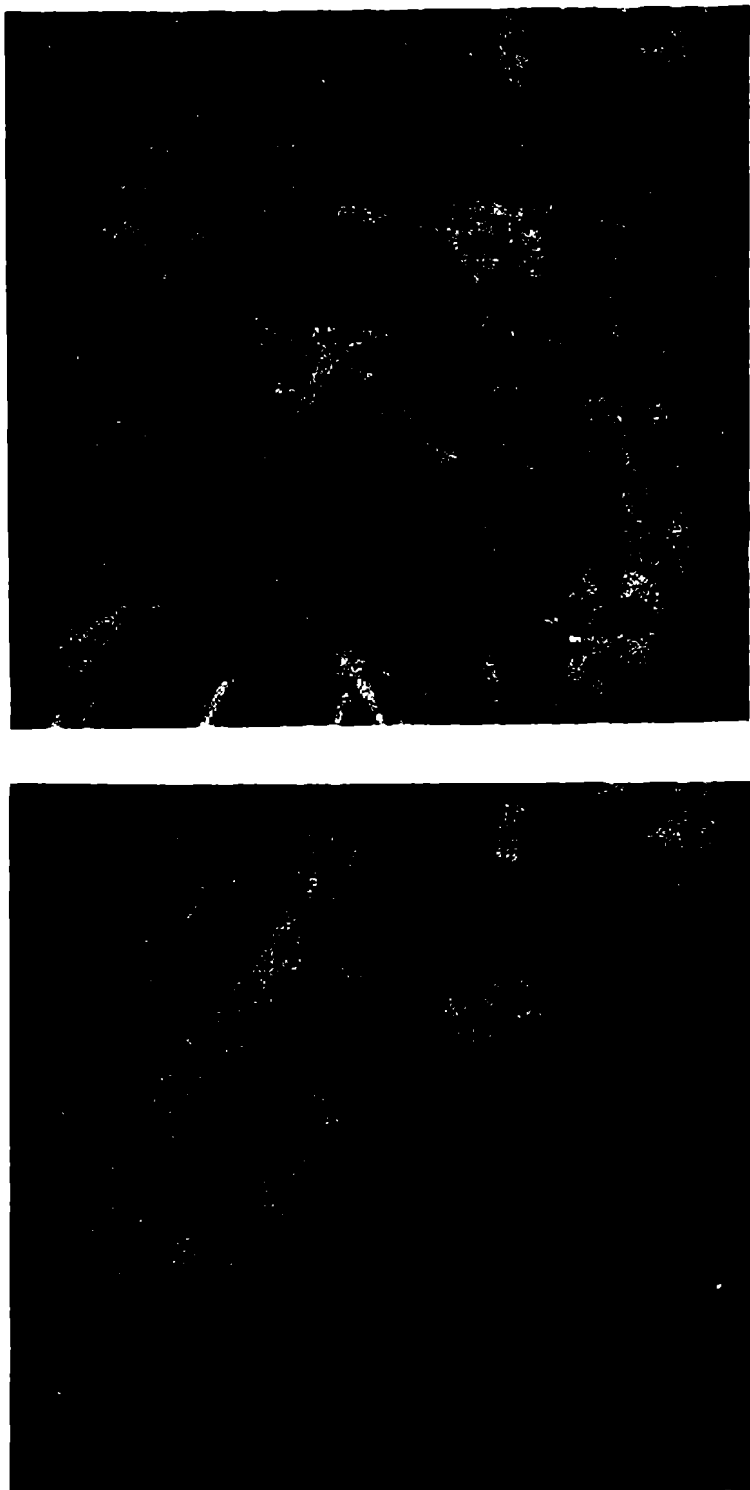


Fig.148. Fractografía de la zona transgranular, en la cual se observan los planos de clivaje. Zirconio en $\text{ClNa } 1\text{N}$, con $\dot{\epsilon} = 9,8 \times 10^{-4}$ minuto $^{-1}$ y con $E = 0,38 \text{ V}$. Estereo-par obtenido con MEB, metalizando con Au-Pd.

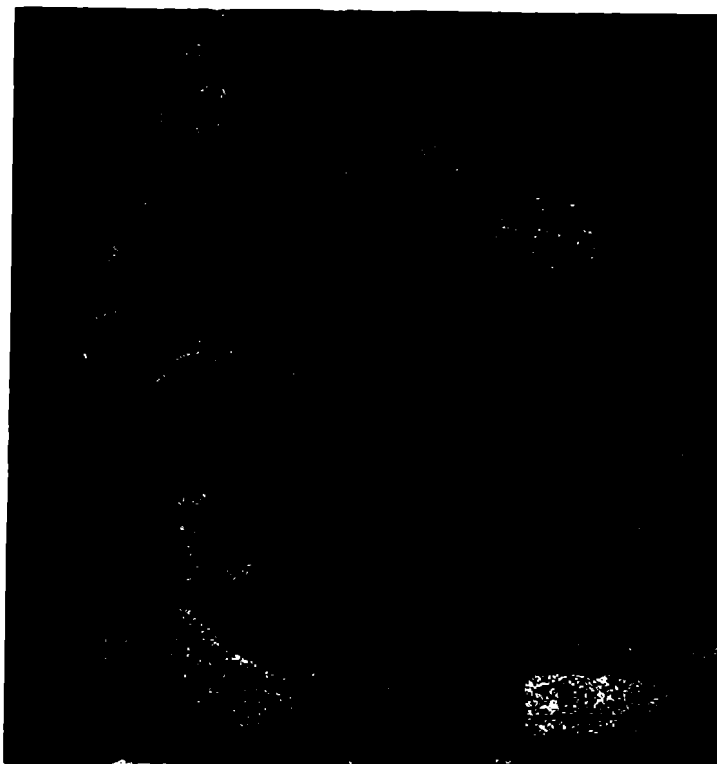


Fig.150. Iniciación del ataque del Zircaloy-4 en ClNa 1N, tamponado con fosfatos ($\text{pH} = 6,5$), al traccionar con $\dot{\epsilon} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y con $E = 0,34 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB.

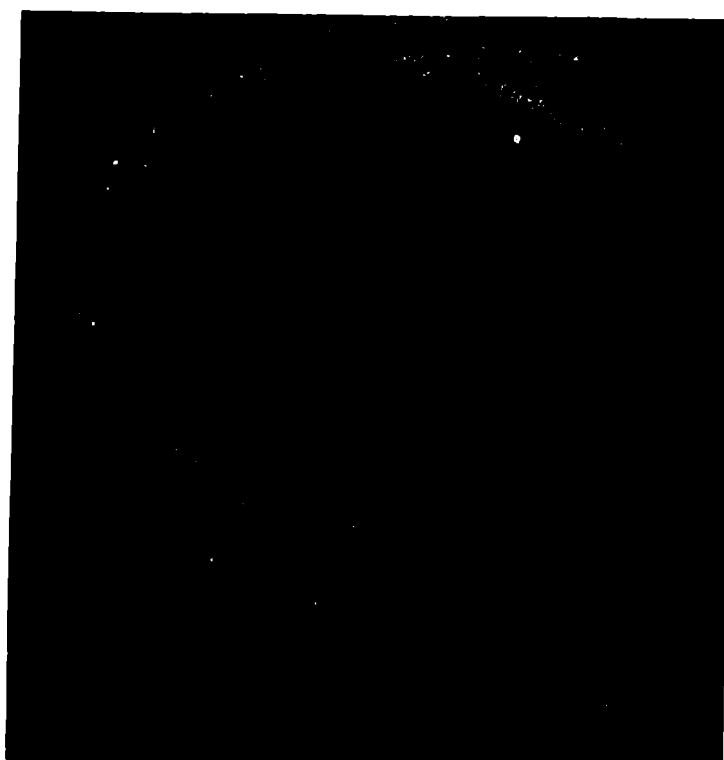


Fig.151. Fractografía de la superficie de fractura del Zircaloy-4 traccionado con $\dot{\epsilon} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ en ClNa 1N, tamponado con fosfatos ($\text{pH} = 6,5$), y con $E = 0,34 \text{ V}$. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.152. Fractografía de la primera zona y de la transición a la zona transgranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N tamponado con fosfatos (pH = 6,5). con $\dot{\epsilon} = 1,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ y con E = 0,34 V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.



Fig.153. Fractografía de la primera zona, en la cual se observa que la propagación es intergranular. Zircaloy-4 en ClNa 1N, tamponado con fosfatos (pH = 6,5), con $\dot{\epsilon} = 1,3 \times 10^{-2}$ minuto⁻¹ y con E = 0,34 V. Imagen obtenida con MEB, metalizando con Au-Pd.

ma y la propagación se desarrolla en el mismo medio electrolítico que en ausencia del tampón. Son sin embargo las características microestructurales de la aleación las que configuran la preexistencia de caminos de disolución anódica preferencial.

Mientras que en los diferentes materiales y medios antes mencionados se presentan diferencias en la iniciación de la disolución anódica localizada y en la propagación de la fisura a lo largo de lo que llamamos la primera etapa, en todos los casos estudiados la segunda etapa de la propagación es similar. No son idénticas debido a las pequeñas diferencias observadas entre el Circonio y el Zircaloy-4 y que radican en la mayor relevancia de planos de clivaje relativamente bien definidos en el metal.

La particularidad que presenta el Circonio y sus aleaciones reside, probablemente asociada al carácter hexagonal compacto de su red cristalina, en que en ciertos medios corrosivos a un grado de avance dado de dicho proceso de disolución, se produce la transición al modo de propagación transgranular "quasi-dúctil".

La que llamamos propagación transgranular "quasi-dúctil" o que podríamos también designar como de "quasi-clivaje" aceptando la imprecisión de ambos términos, presenta ciertas similitudes con lo que se suele observar en ciertas aleaciones de Titanio así como en aleaciones de Circonio en diversos medios (151). En su reciente revisión sobre corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Circonio, Cox⁽⁴²⁾ revisa previamente los modelos propuestos para explicar la fisuración transgranular de las aleaciones de Titanio. Para estas se han postulado dos modelos esencialmente diferentes. Uno^(83,143) enfatiza el papel del Hidrógeno que eventualmente puede absorberse en la aleación y precipitar como hidruro, siguiendo un proceso como el esquematizado en la Fig.10. En una presentación parcial del presente trabajo⁽¹⁵²⁾ se había sugerido esta explicación de la propagación transgranular para el caso del Zircaloy-4 en soluciones acuosas de cloruros. El otro modelo desarrollado a lo largo de un conjunto de trabajos^(105,140,142,172) plantea un proceso de disolución electroquímica, controlado cinéticamente por el transporte de los iones haluros al vértice de la fisura. Se supone que en el mismo se tiene un potencial mixto correspondiente a la oxidación anódica del Titanio y a la reducción del ión hidrógeno. A pesar de su carácter muy elaborado la gran dificultad que tiene es, como se evidencia en la Fig.133, justificar velocidades de disolución del orden de los 1000 A/cm² en el vértice de la fisura que se está propagando transgranularmente o sea en la región II.

Analizando ahora nuestro caso, las experiencias efectuadas en el rango catódico, donde no se detectó corrosión bajo tensiones del Zircaloy-4 tanto en ensayos bajo la acción de una carga constante, Fig.66, como traccionando con una velocidad de deformación lenta, Fig.80, llevarían a descartar el primero de los modelos antes mencionados.

En los ensayos en los cuales el material se deforma con una velocidad de tracción constante la rotura en los escalones de deslizamiento de la película pasivante permite asegurar que no existe una barrera que impida o retarde la penetración del hidrógeno, puesto que la reducción del ión hidrógeno se produce sobre una superficie desprovista del óxido. En los ensayos bajo la acción de una carga constante, con un tiempo de exposición en la solución próximo a los cinco días, es visible la formación superficial de una película de hidruro. Sin embargo, este hecho tampoco se traduce en un proceso de fragilización por hidrógeno. A diferencia de lo que sucede en los aceros de alta resistencia, que en este rango de potenciales catódicos se fragilizan, tal como se comentó en la Sección 1.4.4 del Capítulo 1, en las aleaciones de Circonio no se produce este efecto, aunque la afinidad por el Hidrógeno es elevada, como lo revela la modificación del diagrama de Pourbaix propuesta en el Apéndice A (Fig.13).

Por otra parte, en el rango anódico y por encima del potencial de picado se analizó en la Sección 1.2.2 de este Capítulo, la posibilidad que el ión hidrógeno se reduzca en las picaduras. En una fisura no hay limitaciones para que ello suceda y el Hidrógeno adsorbido formado por reducción podría difundir en la aleación y, sobrepasada su solubilidad a temperatura ambiente (menor que 10 ppm), precipitar como hidruros submicroscópicos en ciertos planos cristalinos, favoreciendo, dada su extremada fragilidad, la propagación transgranular por "quasi-clivajes". Sin embargo, estimando la velocidad de difusión del Hidrógeno en la red metálica a temperatura ambiente por extrapolación del coeficiente de difusión obtenido a temperaturas altas se originan valores de aproximadamente 3×10^{-4} mm/seg⁽⁴²⁾ que no son compatibles con la velocidad de propagación estimada para esta etapa. De acuerdo al diagrama de la Fig.10 lo que impediría o limitaría un proceso de fragilización por hidrógeno son los problemas de transporte de masa que disminuyen la permeabilidad a temperatura ambiente. Este razonamiento sería también válido referido al rango catódico.

Sin embargo, en el caso del Titanio se han sugerido algunas interpretaciones para obviar esta limitación del modelo⁽¹⁹⁷⁾. Una de ellas señala que no se requeriría una difusión de largo alcance por parte del Hidrógeno, sino un

proceso sucesivo de liberación de hidrógeno en el vértice de la fisura, la precipitación localizada de hidruros apenas algo más allá del vértice, la extensión de la fisura por rotura frágil de dichos hidruros, un nuevo evento de reducción del ión hidrógeno y así sucesivamente. En nuestro caso dicha proposición es muy discutible, pues el eventual proceso de reducción está acompañado necesariamente de la disolución anódica del metal, que en el Zircaloy-4 tiene una morfología suficientemente bien definida. La observación cuidadosa de las fractografías correspondientes a esta etapa de propagación, Figs.111 y 112, no evidencia la presencia de un ataque intergranular, ni siquiera incipiente, que se pueda producir paralelamente a dicha difusión de corto alcance del Hidrógeno.

La otra alternativa planteada en el diagrama de la Fig.10 es que la acción del Hidrógeno se ejerza a través de una interacción superficial que reduzca la tensión de fractura σ_F , al reducir las fuerzas de cohesión entre los átomos de la red permitiendo el desarrollo de una fisura que conduzca a una fractura "quasi-frágil". Está fuera de nuestras posibilidades discutir en forma detallada esta interpretación, aunque puede ser objetada con los mismos argumentos recién mencionados sobre la existencia necesariamente paralela de un proceso de disolución.

El otro modelo importante utilizado para explicar la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de Titanio presenta en nuestro caso el mismo tipo de objeciones que se formulan para las mencionadas aleaciones. Como se dijo, resulta difícil imaginar un proceso de disolución anódica con densidades de corriente del orden de los miles de A/cm². Para el Zircaloy-4 o el Circonio, dicha interpretación resulta más difícil de aceptar por cuanto no hay ningún factor que pueda explicar un cambio tan súbito de morfología y de velocidad de propagación, sin dejar de considerar que las características del proceso se han modificado. Si un proceso de disolución anódica controlado por las condiciones electroquímicas y mecánica en el vértice de la fisura permite explicar tanto para el metal como para la aleación la primera etapa de la propagación de la fisura, no parece de ninguna manera justificado que el mismo proceso de cuenta de la segunda etapa de propagación. Si bien podríamos salvar la objeción planteada en cuanto a la velocidad de propagación admitiendo que en el Circonio y su aleación la velocidad sea la correspondiente al límite inferior en la Región II de la curva representada en la Fig.133, lo cual daría densidades de corriente del orden de los 100 A/cm², resulta muy difícil de interpre-

tar un cambio tan marcado en la topografía de las superficies de fractura sin que medie otro proceso distinto al de la disolución anódica.

A esta conclusión también se arriba observando los detalles de la transición entre ambas etapas mediante fractografías obtenidas con gran aumento, Fig. 110. En los granos ubicados en la parte superior se observa el efecto prevaleciente de la corrosión, que ha dado lugar a un fuerte ataque, preferencialmente orientado, de los mismos, aparte de ser principal responsable de la fisuración intergranular. Asimismo es visible un plano de clivaje, interrumpido por la aparición de una zona en la cual predominan las rugosidades propias de la ruptura dúctil que uniría los planos de clivaje de diferentes granos. En esta zona es evidente el alto grado de deformación plástica, y cierto ataque muy leve, probablemente producido una vez que la fisura se ha propagado.

En resumen muy poco se puede sostener, más allá del terreno de las hipótesis, sobre cuál es el proceso determinante de la propagación "quasi-dúctil".

Para avanzar en este campo, el primer requisito sería la medición de la velocidad de propagación en esta etapa en función de la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura. Se deberían emplear las técnicas de la Mecánica de Fractura para hallar la relación entre ambas magnitudes como se ha logrado en el caso de las aleaciones de Titanio, esquematizadas en la Fig. 133. En esas condiciones se debería estudiar el papel que eventualmente puede jugar el Hidrógeno, de acuerdo al desarrollo esquemático de la Fig. 60.

Del presente trabajo también se desprende la necesidad de relacionar el tipo de información antedicha con la que surge de los ensayos con el electrodo en deformación, como un planteo general para otros sistemas que experimentan corrosión bajo tensiones. Además de la correlación entre los factores que controlan la cinética electroquímica: potencial, pH, concentración de las especies iónicas, etc., esto permitiría evaluar cuáles son los factores controlantes desde un punto de vista mecánico. Aparece la importancia de establecer el rol de K_I o sea la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura, o de \dot{K}_I , teniendo en cuenta la relación de esta última magnitud con la velocidad de deformación existente en dicha zona. El avance del conocimiento físico-metalúrgico de las aleaciones es lo que permitirá la comprensión en escala microscópica, de este fenómeno tan complejo.

La limitación más grave que afronta este tipo de estudios comparados reside en las propias aleaciones. Mientras que la técnica del electrodo en defor-

mación se pueden aplicar con facilidad al estudio de las aleaciones dúctiles, los métodos de la Mecánica de Fractura, como se señaló en la Sección 1.3.1.a del Capítulo 1, plantean dificultades experimentales o eventualmente el empleo de tratamientos teóricos muy complicados.

Un análisis comparado de los resultados obtenidos mediante el empleo del electrodo en deformación utilizándolo para predecir la velocidad de propagación mediante el cálculo de la densidad de corriente sobre la superficie desprovista de óxido, permitirá evaluar aquellos aspectos que aún requieren una mayor comprensión.

Se logró predecir con una aproximación aceptable la velocidad media de propagación intergranular del Zircaloy-4 cuando las velocidades de deformación son bastante bajas, lo cual reproduciría las condiciones en las cuales se da la corrosión bajo tensiones, al aplicar una tensión constante suficientemente alejada de la tensión de fluencia. Sin embargo, por tratarse de un sistema en el cual la velocidad de deformación en el vértice de la fisura influye significativamente sobre la velocidad de propagación (Fig.138), se produce una desviación más acentuada a medida que se aumenta la velocidad de tracción. A pesar de ciertas diferencias, la influencia del potencial sobre la velocidad de propagación se puede predecir de una manera aceptable (Fig.136) empleando velocidades de deformación lentas. El material de distinta procedencia y distinto trabajado mecánico presenta velocidades de propagación superiores a las anteriores en ensayos bajo la acción de una carga constante y se advierte una correlación aceptable con los valores de velocidades predichos mediante el empleo del electrodo en deformación (Fig.134).

Sin embargo, uno de los aspectos que pueden resultar más críticos es el cálculo del área efectiva en la cual se produce la disolución.

El modelo descrito en el Apéndice C constituye una aproximación muy simplificada para casos como el presente en los cuales la corrosión bajo tensiones se produce con potenciales superiores al de picado. El ataque presenta una localización extremada inclusive en ensayos efectuados con una velocidad de deformación muy elevada. Pese a ello se revela como adecuada en la medida en que se observa un rango de densidades de corriente, aunque estrecho, en el cual existe una relación lineal de la densidad de corriente con respecto a la deformación (Figs.95 y 96). Sin embargo sería deseable contar con un modelo más preciso para describir la fracción de área atacada y que por lo tanto tenga mucho más en cuenta la real morfología del ataque.

En el caso del Circonio los ensayos de tracción efectuados con velocidades de deformación elevadas conducirían a predecir velocidades de propagación similares a las halladas con el Zircaloy-4, Fig.129. Sin embargo no se logró detectar corrosión bajo tensiones con las velocidades de deformación a las cules se manifiesta en la aleación. A pesar, como ya se señaló, que se logra determinar el orden de magnitud correcto, seguramente está influyendo otro fac-tor de importancia secundaria asociado a un efecto mecánico en el vértice de las fisuras. Como consecuencia los ensayos con el electrodo en deformación darían el valor máximo que puede alcanzar la velocidad de propagación en la eta-pa controlada por la disolución anódica. En este caso el modelo aplicado para el cálculo del área atacada es probablemente más aceptable, debido a que el ataque no es tan fuertemente localizado como en la aleación.

2. CONCLUSIONES

Resumiendo el análisis precedente se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) El Circonio y una de sus principales aleaciones, el Zircaloy-4 son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas neutras de cloruros cuando son sometidas a potenciales iguales o superiores al potencial de picado.
- 2) Dicha susceptibilidad se manifiesta en soluciones de ClNa 1N mediante dos técnicas distintas. En la aleación cuando es sometida a la acción de una tensión constante igual al 80% de la tensión de fluencia o cuando se la tracciona con una velocidad de deformación constante inferior a $1,1 \times 10^{-1}$ minuto⁻¹. En este último caso se observa una reducción de la deformación de rotura y de la resistencia a la tracción. El Circonio sólo fue ensayado con una velocidad de deformación constante.
- 3) El rango pasivo e inclusive con potenciales catódicos el Zircaloy-4 es inmune a la corrosión bajo tensiones. En ensayos de tracción con una velocidad de deformación constante solamente se observa la fractura

dúctil de la aleación, razón por la cual las superficies de fractura son idénticas a las observadas cuando el material se fractura en el aire.

- 4) Tanto en el metal como en la aleación se observan dos etapas consecutivas en la propagación de la fisura previas a la fractura mecánica final. Esta última corresponde a una típica fractura dúctil o sea la que se observa cuando dichos materiales se fracturan en el aire.
- 5) La primera de dichas etapas corresponde a un proceso de disolución anódica, intensificado por la tensión aplicada, que controla la velocidad de propagación global de las fisuras.
- 6) En el Circonio es la deformación la que genera los caminos activos para dicha disolución por la vía de iniciar un ataque localizado en los escalones de deslizamiento, que se desarrolla dando lugar a una propagación transgranular de la fisura.
- 7) En el Zircaloy-4 la microestructura de la aleación favorece la iniciación de un ataque intergranular a través de la preexistencia de caminos activos de disolución. Este ataque, intensificado por la tensión aplicada, prosigue bajo la forma de una fisura intergranular que se propaga acompañada en su crecimiento por cierta corrosión intragranular.
- 8) Tanto en el metal como en la aleación la cinética global está controlada por la etapa de disolución anódica. Por esta razón la velocidad media de propagación de la fisura en esta etapa depende del potencial aplicado, aumentando exponencialmente a medida que el mismo se incrementa con respecto al potencial de picado. Aparentemente, con potenciales aproximadamente superiores en 70 mV al potencial de picado, la velocidad de propagación tiende a un valor límite.
- 9) Se pudo comprobar que la velocidad media de propagación intergranular del Zircaloy-4 no sólo depende del potencial sino también de la velocidad con que se lo deforma. Esto conduce a la conclusión que la velocidad de deformación en el vértice de la fisura es la otra variable que controla la velocidad de propagación.

- 10) En solución acuosa de ClNa 1N existe una velocidad de deformación máxima del Zircaloy-4 por encima de la cual no se detecta corrosión bajo tensiones ($\dot{\epsilon} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$). Con dicha velocidad de deformación y con un potencial superior en 10 mV al potencial de picado la velocidad media de propagación es cercana a $7 \times 10^{-4} \text{ mm/seg}$, lo cual significa una densidad de corriente equivalente de $1,1 \text{ A/cm}^2$.
- 11) Tanto en el Circonio como en el Zircaloy-4, con una penetración determinada de la fisura se produce la transición entre la primera etapa de propagación y la segunda. Esta última es casi idéntica en el metal y en la aleación. Se podría caracterizar como una fractura "cuasi-dúctil" o de "cuasi-clivaje". La velocidad media de propagación en esta etapa, caracterizada como la etapa transgranular en el Zircaloy-4 en oposición a la etapa intergranular, es aproximadamente superior en dos órdenes a la etapa precedente, por lo cual dicha velocidad sería aproximadamente 10^{-1} mm/seg .
- 12) El proceso electroquímico, mecánico y metalúrgico que controla la velocidad de propagación en la segunda etapa no pudo ser esclarecido. Tampoco se pudieron efectuar mediciones de la velocidad de propagación en la misma.
- 13) Teniendo en cuenta las semejanzas que presenta la fisuración transgranular del Circonio y del Zircaloy-4 y la de las aleaciones de Titanio solamente se pudo analizar la aplicabilidad de los distintos modelos propuestos para estas últimas. Los mencionados modelos son los de fragilización por Hidrógeno y disolución anódica.
- 14) El potencial de picado del Zircaloy-4 en ClNa 1N determinado con medidas galvanostáticas y mediante el electrodo en deformación con el potencial controlado es 0,33-0,34 V y resulta inferior al del Circonio en 40 mV. El potencial de picado del metal fue confirmado mediante el empleo del electrodo en deformación.
- 15) El potencial de picado del Zircaloy-4 varía con la concentración de iones cloruros de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$E_p = 0,34 - 0,059 \log (\text{Cl}^-)$$

- 16) El picado del Zircaloy-4 adopta la forma de una disolución predominantemente intergranular que se desarrolla luego de manera intragranular, extendiéndose en forma irregular a los granos adyacentes. Dicha disolución se produce esencialmente por debajo de la película pasivante de ZrO_2 , que sólo presenta puntos localizados de rotura que ponen en contacto la solución con el electrolito presente en el interior de la picadura.
- 17) La presencia de un tampón de fosfatos con $pH = 6,5$ manteniendo una relación de concentraciones de 1/40 respecto a los iones cloruros no modifica el potencial de picado, aunque altera la morfología del ataque, que adopta una forma redondeada.
- 18) Experiencias de tracción a velocidad de deformación constante y con el potencial controlado, así como el trazado de curvas de carga permitieron demostrar que el óxido pasivante que se forma por debajo del potencial de picado en soluciones acuosas de Cloruros es similar al que se presenta en electrolitos en los cuales no se produce el picado. Mediante los mencionados ensayos de tracción se comprobó que por debajo del potencial de picado la única reacción anódica posible es la repasivación del metal o de la aleación, cuando por acción mecánica se rompe la película pasivante.
- 19) Mediante el trazado de curvas de carga anódicas se comprobó que la magnitud característica de la iniciación del picado es la cantidad de electricidad requerida para producir cierto espesamiento del óxido desde su espesor inicial.
- 20) Sobre la base de experiencias como las mencionadas se analizaron cualitativamente diferentes modelos de picado. A pesar que no se puede concluir que alguno de ellos explique el conjunto de evidencias experimentales obtenidas, el más adecuado es el que adjudica a la acidificación localizada en fallas de la película pasivante el papel fundamental en la definición de las condiciones determinantes del crecimiento estable de una picadura, asociadas a la existencia de un potencial característico del fenómeno, el potencial de picado.

Sublet

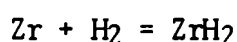
Giorgio

APENDICE A

Modificación del diagrama de equilibrio potencial/pH considerando el hidruro de Circonio

El diagrama de Pourbaix (Fig.12) fue modificado a fin de considerar la formación de hidruros de Circonio. En la bibliografía no se hallaron datos de energías libres de formación. Se resolvió adoptar un valor de $\Delta H^\circ_{\delta-ZrH_x} = -42,0 \text{ kcal/mol}$, siendo $x = 1,55^{(198)}$. Existen valores algo inferiores, inclusive considerando composiciones más próximas a la estequiometría⁽⁹¹⁾. Sin embargo, parecen datos menos confiables.

Se supuso que a $T = 298^\circ\text{K}$ la contribución entrópica no superaba el 10% de la entalpía de formación y con el objeto de efectuar un cálculo aproximado se consideró la reacción



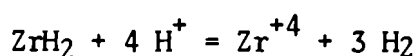
con $\Delta G^\circ = -37,8 \text{ kcal/mol}$ y en la cual se asigna al hidruro una composición estequiométrica. El potencial normal de la pila correspondiente resulta $-0,819 \text{ V}$. Se tiene entonces para la semireacción



De acuerdo a dicho valor de potencial, el hidruro de Circonio se debería formar espontáneamente en contacto con una solución acuosa cuando se tiene una superficie metálica desprovista de óxido.

Para considerar las restantes zonas de equilibrio termodinámico se deben considerar las posibles reacciones de oxidación del hidruro de Circonio. Se emplearon las especies iónicas dadas por Pourbaix, empleando sus datos de potenciales químicos normales, teniendo en cuenta las limitaciones señaladas en la Sección 2.2 del Capítulo 1.

Así



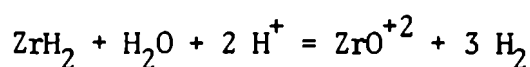
$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{Zr}^{+4}}^\circ - \mu_{\text{ZrH}_2}^\circ = -104,2 \text{ kcal/mol}$$

con lo cual para la semireacción



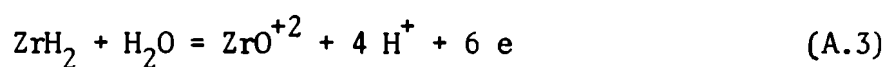
$$E = -0,753 - 0,020 \text{ pH} + 0,001 \log (\text{Zr}^{+4})$$

Para la reacción



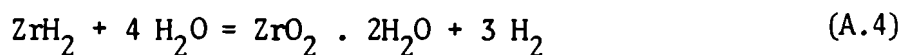
$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{ZrO}^{+2}}^\circ - \mu_{\text{ZrH}_2}^\circ - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -107,0 \text{ kcal/mol}$$

con lo cual resulta



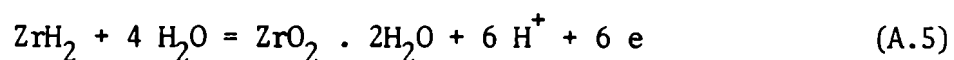
$$E = -0,773 - 0,039 \text{ pH} + 0,001 \log (\text{ZrO}^{+2})$$

Para la reacción de formación del óxido



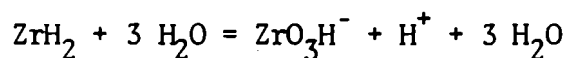
$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^\circ - \mu_{\text{ZrH}_2}^\circ - 4 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -105,4 \text{ kcal/mol}$$

siendo la semireacción



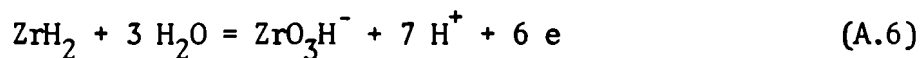
$$E = -0,761 - 0,059 \text{ pH}$$

Por último



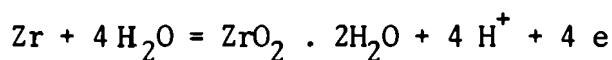
$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{ZrO}_3\text{H}^-}^\circ - \mu_{\text{ZrH}_2}^\circ - 3 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -79,8 \text{ kcal/mol}$$

resultando la semireacción



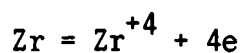
$$E = -0,576 - 0,069 \text{ pH} + 0,001 \log (\text{ZrO}_3\text{H}^-)$$

Con los datos anteriores se construyó el diagrama de la Fig.13. Además se incluyó con línea de trazos ciertos equilibrios metaestables que podrían dar lugar a la formación de los compuestos correspondientes cuando no se alcanzan las condiciones de equilibrio. Los equilibrios mencionados son



$$E = -1,553 - 0,0059 \text{ pH}$$

y



$$E = -1,539 + 0,015 \log (\text{Zr}^{+4})$$

de acuerdo a los valores dados por Pourbaix⁽⁹²⁾.

APENDICE B

Cálculo de la resistencia de polarización

Para considerar la influencia de la caída óhmica entre el electrodo y el capilar de Luggin se debe tener en cuenta la geometría del electrodo.

En la celda empleada para los ensayos de tracción con una velocidad de de formación constante el electrodo era un alambre rodeado por un contraelectrodo de Platino enrollado helicoidalmente. Resultaba así un campo eléctrico con si metría cilíndrica, de manera que las superficies equipotenciales eran cilindros coaxiales con el electrodo. En este caso⁽¹⁹⁹⁾ se tiene

$$R_{\Omega} = \frac{r}{\kappa} \ln \frac{r+a}{r} \approx \frac{r}{\kappa}$$

siendo R_{Ω} la resistencia del electrolito para la unidad de superficie del electrodo, r el radio del alambre, a la distancia a la cual está ubicado el capilar de Luggin y κ la conductividad del electrolito.

En ClNa 1N a 20°C $\kappa = 77,5 \text{ mmho/cm}$, ⁽²⁰⁰⁾ de manera que con los alambres empleados se obtiene

$$R_{\Omega} = 0,65 \Omega \text{ cm}^2$$

En las experiencias efectuadas con Circonio (Fig.23) y con Zircaloy-4 (Fig.44) se evidencia que con densidades de corriente superiores a $8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ la modificación del potencial resulta

$$\Delta E > 8 \times 0,65 = 5 \text{ mV}$$

con lo cual la caída óhmica comienza a tener importancia. Su efecto es linealizar la representación del potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente para potenciales superiores al de picado.

En las celdas de polarización empleadas en los restantes ensayos, fueran galvanostáticos o potenciostáticos, así como en el trazado de las curvas de carga se emplearon probetas planas. Un enrollamiento de Platino colocado a una distancia conveniente creaba superficies equipotenciales paralelas a la superficie del electrodo. Por lo tanto⁽¹⁹⁹⁾ se tendrá

$$R_{\Omega} \approx \frac{d}{\kappa}$$

donde d es la distancia a la cual se ubica el capilar de Luggin. Se tendrá para la misma solución

$$R_{\Omega} = \frac{1 \times 10^{-1}}{77,5 \times 10^{-3}} = 1,3 \, \Omega \, \text{cm}^2$$

con lo cual

$$\Delta E = 10 \times 1,3 = 13 \, \text{mV}$$

que resulta ser la corrección máxima que se debería aplicar en el caso de curvas como las de las Figs.56 y 57 para la densidad de corriente mayor que es $10 \, \text{mA/cm}^2$. Obviamente estos valores de caída óhmica varían los valores del potencial graficado, sobre todo para concentraciones menores de ClNa , pero no se traducen en modificaciones que alteren los resultados obtenidos en la Sección 3.5 del Capítulo 2.

APENDICE C

Calculo de la superficie desprovista de óxido en probetas deformadas

Al traccionar un electrodo metálico recubierto inicialmente con una película pasivante interesa conocer el área que queda desprovista de la protección del óxido en función de la deformación.

Para calcular dicha fracción de área se supuso⁽⁶⁴⁾ que la película de óxido es frágil, pero a la vez adherente. En el mencionado trabajo no aparecen los detalles de la deducción, por lo cual conviene explicitarlos. La hipótesis anterior conduce a que la fracción de superficie desprovista de óxido resulta igual a la variación relativa del área o sea

$$A' = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (C.1)$$

en la cual A_0 es el área inicial. Como el área para un alambre de longitud l y radio r está dada por

$$A = 2 \pi r l$$

$$A' = \frac{2 \pi r_0 l_0 - 2 \pi r l}{2 \pi r_0 l_0} = 1 - \frac{r}{r_0} \quad (C.2)$$

ya que en los ensayos la longitud se mantiene constante, $l = l_0$, pues corresponde a la distancia entre los tapones de la celda de polarización.

Al deformar el alambre en el rango de deformación plástica, conociendo que

$$V = \pi r^2 l$$

o sea el volumen se mantiene constante, se tendrá

$$dV = 2 \pi r l dr + \pi r^2 dl = 0$$

con lo cual

$$\frac{dr}{r} = - \frac{1}{2} \frac{dl}{l}$$

que integrada permite establecer la relación entre las dimensiones iniciales y finales

$$\frac{r}{r_0} = \left(\frac{l_0}{l}\right)^{1/2} \quad (C.3)$$

Introduciendo esta expresión general de las condiciones de deformación plástica en la ecuación (C.2) se tiene

$$A' = 1 - \left(\frac{l_0}{l}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{1}{1 + \Delta l/l_0}\right)^{1/2}$$

Como

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \epsilon \quad (C.4)$$

se tendrá

$$A' = 1 - \left(\frac{1}{1 + \epsilon}\right)^{1/2} \quad (C.5)$$

Pero hasta valores de $\epsilon \leq 0,3$ resulta ser una aproximación válida, con un error menor del 10%, la siguiente ecuación

$$A' \approx \frac{\epsilon}{2} \quad (C.6)$$

En el trabajo de Bubar y Vermilyea⁽⁶⁴⁾ la expresión explicitada corresponde a la primera igualdad de (C.4). Sin embargo en sus determinaciones de hecho emplean la ecuación (C.6) pues nunca deforman más que 20-30%. Lo mismo sucede en otros trabajos en los cuales se ha empleado^(30,31,75,76).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) J. G. Hines, Corrosion Sci. 1, 121 (1961)
- 2) M. J. Blackburn, J. A. Feeney, T. R. Beck, Advances in Corrosion Science and Technology, Ed. M. Fontana and R. Staehle, Plenum Press, New York, 1973, Vol. 3, p. 67
- 3) J. R. Galvele and S. M. de De Micheli, Corrosion Sci. 10, 795 (1970)
- 4) Ya. M. Kolotyrkin, 3rd. International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966, Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 1, pag. 23
- 5) H. J. Engell und N. D. Stolica, Arch. Eisenhutt, 30, 239 (1959)
- 6) Ya. M. Kolotyrkin, 1st. International Congress on Metallic Corrosion, London 1961, Butterworths, London 1962, p. 10
- 7) Ya. M. Kolotyrkin, Corrosion, 19, 261t (1963)
- 8) H. Kaesche, Corrosion, Treatments, Protection, Finition, 17, 389 (1969)
- 9) S. M. de De Micheli y J. R. Galvele, V Jornadas Metalúrgicas de S. A. M., Buenos Aires 1972, CNEA, TE 1582, 1972
- 10) S. M. de De Micheli, Reviews on Coating and Corrosion, Freund Publishing House, Tel Aviv, en publicación
- 11) R. L. Cowan II and C. S. Tedmon Jr., Advances in Corrosion Science and Techn Ed. M. Fontana and R. Staehle, Plenum Press, New York 1973, Vol. p. 293
- 12) I. L. Rosenfeld, International Conference on Localized Corrosion, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa
- 13) J. M. Barsom, International Conference on Corrosion-Fatigue, Connecticut (USA) 1971, NACE, Houston 1973, publicación previa
- 14) H. Spahn, Z. Physik. Chem. (Leipzig), 234, 1 (1967)
- 15) J. Newman, International Conference on Localized Corrosion, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa
- 16) R. R. Schuck, International Conference on Localized Corrosion, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa
- 17) B. F. Brown, Metallurgical Review, 13, 171 (1968)

- 18) R.P. Wei, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p.104
- 19) B.F. Brown, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ed. J.C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p.186
- 20) M.O. Speidel, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ed. J.C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p.289
- 21) M.O. Speidel and M.V. Hyatt, Advances in Corrosion Science and Technology, Ed. M. Fontana and R. Staehle, Plenum Press, New York 1972, Vol. 2, p.115
- 22) J.A. Feeney and M.J. Blackburn, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. Ed. J.C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p.355
- 23) R.N. Parkins, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ed. J.C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p.449
- 24) R.N. Parkins, F. Mazza, J.J. Royuela and J.C. Scully, Br. Corrosion J. 7, 154 (1972)
- 25) R.M. Latanision and R.W. Staehle, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p.214
- 26) T.P. Hoar and J.G. Hines, Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, Ed. W.D. Robertson, John Wiley & Sons, New York 1956
- 27) T.P. Hoar and J.M. West, Proc. Royal Soc. A, 268, 304 (1962)
- 28) J.C. Scully and T.P. Hoar, 2nd. International Congress on Metallic Corrosion, New York 1963, NACE, Houston 1966, p.184
- 29) T.P. Hoar and J.C. Scully, J. Electroch. Soc. 111, 348 (1964)
- 30) T.P. Hoar and J.R. Galvele, Corrosion Sci. 10, 211 (1970)
- 31) T.P. Hoar and R.W. Jones, Corrosion Sci. 13, 725 (1973)
- 32) M.J. Humphries and R.N. Parkins, Corrosion Sci. 7, 747 (1967)
- 33) J.G. Hines and T.P. Hoar, J. Appl. Chem. 8, 764 (1958)
- 34) E.H. Phelps and A.W. Loginow, Corrosion 16, 325t (1960)
- 35) H.H. Uhlig, Fracture, Ed. H. Liebowitz, Academic Press, New York 1971, Vol. III, Cap.11, p. 645
- 36) R.N. Parkins, Br. Corrosion J. 7, 15 (1971)

- 37) R. N. Parkins, Conference on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p.361
- 38) R. N. Parkins, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ed. J. C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p.167
- 39) R. N. Parkins, J. Iron Steel Inst. 172, 149 (1952)
- 40) J. R. Galvele, S. M. de De Micheli, I. L. Muller, S. B. de Wexler and I. L. Alanis, International Conference on Localized Corrosion, Virginia 1971, NACE Houston 1974, publicación previa (USA)
- 41) K. Vetter Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York 1967, p. 749
- 42) B. Cox, Reviews on Coating and Corrosion, Freund Publishing Co., Tel Aviv, en publicación
- 43) J. T. Dunham and H. Kato, U. S. A. Report, Bureau of Mines-R1-5784 (1961)
- 44) E. Mattson, Teknisk-Vetenskaplig Forskning 32, 132 (1961), Electrochimica Acta 3, 279 (1961)
- 45) C. J. Semino, Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1972)
- 46) T. Hagyard and J. R. Santhiapillai, J. Appl. Chem. 9, 323 (1959)
- 47) B. F. Brown, C. J. Fujii and E. P. Dahlberg, J. Electroch. Soc. 116, 218 (1969)
- 48) G. Sandoz, C. T. Fujii and B. F. Brown, Corrosion Sci, 10, 839 (1970)
- 49) J. A. Smith, M. H. Peterson and B. F. Brown, Corrosion 26, 539 (1970)
- 50) M. Pourbaix, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ed. J. C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p.17
- 51) H. L. Logan, The Stress Corrosion of Metals, J. Wiley & Sons, New York 1966 p.
- 52) L. M. Long and H. H. Uhlig, J. Electroch. Soc. 112, 964 (1965)
- 53) E. N. Pugh, J. V. Craig and A. J. Sedriks, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio (USA) 1967, NACE, Houston 1969, p. 118
- 54) D. O. Sprowls and R. H. Brown, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio (USA) 1967, NACE, Houston 1969, p. 513

- 55) A.J. Arvia y J.J. Podesta, Estudio sobre Corrosión Metálica, SENID 1973, Cap.1, p. 3
- 56) R.B. Mears, R.H. Brown and E.H. Dix, Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME 1944, p.323
- 57) L. Graf and G. Springe, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio (USA) 1967, NACE, Houston 1969, p.335
- 58) I. L. Muller, Tesis, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Rosario (1974)
- 59) M.J. Humphries and R. N. Parkins, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio (USA) 1967, NACE, Houston 1969, p. 384
- 60) T.P. Hoar and J. G. Hines, J. Iron Steel Inst. 182, 124 (1956)
- 61) J.M. West, Electrodeposition and Corrosion Processes, Van Nostrand Co., London 1965, p.155
- 62) P.R. Swann and J.D. Embury, High Strength Materials, Ed. V.F. Zackay, J. Wiley & Sons, New York 1965, p. 327
- 63) T.J. Smith and R.W. Staehle, Corrosion, 23, 117 (1967)
- 64) S. F. Bubar and D. A. Vermilyea, J. Electroch. Soc. 113, 892 (1966)
- 65) S. F. Bubar and D. A. Vermilyea, J. Electroch. Soc. 114, 882 (1967)
- 66) D. A. Vermilyea, Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio (USA) 1967, NACE, Houston 1969, p.15
- 67) R.W. Staehle, The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ed. J. C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p. 223
- 68) R.W. Staehle, J.J. Royuela, T. L. Raredon, E. Sarrate, C. R. Morin and R. V. Farrar, Corrosion, 26, 451 (1970)
- 69) G. Bianchi, F. Mazza and S. Torchio, Corrosion Sci. 13, 165 (1973)
- 70) F. Mazza and N.D. Greene, Comtes Rendus de 2-eme Symposium sur les Inhibiteurs de Corrosion, Ferrara 1965, p. 401
- 71) J.D. Harston and J. C. Scully, Corrosion 25, 493 (1969)
- 72) T. Murata, Tesis, Ohio State University (USA) (1971)
- 73) S. B. de Wexler and J. R. Galvele, J. Electroch. Soc. 121, 1271 (1974)

- 74) M. de Castro y J. R. Galvele, *Resúmenes 1ra. Reunión Latinoamericana de Electroquímica*, La Plata 1972, p. 163
- 75) J. R. Galvele, S. B. de Wexler and I. Gardiazabal, *Corrosion*, 31, 352 (1975)
- 76) I. Maier and J. R. Galvele, *Joint USA-JAPAN Seminar on Passivity and its breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, Honolulu (Hawaii) 1975, publicación previa
- 77) M. Smialowski and M. Rychcik, *Corrosion*, 23, 218 (1967)
- 78) J. C. Scully, *3rd. Annual Scanning Electron Microscope Symposium*, Chicago (USA) 1970
- 79) J. C. Scully, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Ed. J. C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p. 127
- 80) E. H. Phelps, *Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p. 593
- 81) H. J. Bhatt and E. H. Phelps, *3rd. International Congress on Metallic Corrosion*, Moscow 1966, Swets & Zeitlinger, Amsterdam, 1969, Vol. 2, p. 285
- 82) U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, E. Arnold, London 1961, p. 689
- 83) J. C. Scully and D. T. Powell, *Corrosion Sci.* 10, 719 (1970)
- 84) R. A. Oriani, *Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p. 32
- 85) A. S. Tetelman, *Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p. 446
- 86) R. B. Mc Lellan and C. G. Harkins, *Materials Sci. and Techn.* 18, 5 (1975)
- 87) J. R. Galvele y C. J. Semino, *Anais do 2o. Simposio Sul Americano de Corrosão Metalica*, IPB-ABRACO, Río de Janeiro 1971, p. 275
- 88) J. Kruger and R. P. Frankenthal, *Techniques of Metal Research*, Ed. R. F. Bunshah Interscience Publishers, New York 1970, Vol. IV, Part 2, p. 571
- 89) A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York 1962, p.
- 90) D. C. Bradley and P. Thorton, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Ed. J. C. Bailar et al. Pergamon Press, Oxford 1973, Vol. 3, p. 419

- 91) W. B. Blumenthal, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd. ed. Interscience Publishers, New York 1970, Vol. 22, p. 614
- 92) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, New York 1966, p. 223
- 93) L. B. Golden, The Metallurgy of Zirconium. Ed. B. Lutzman y F. Kerze. Mc Graw Hill, New York 1955, p. 640
- 94) W. Kuhn, Corrosion, 16, 136t (1960); 18, 103t (1962); 19, 169t (1963)
- 95) G. A. Cragnolino, CNEA, Dpto. de Metalurgia, TE 2/37 (1970)
- 96) B. Cox, Conference on High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, Surrey 1973, NACE, Houston, en publicación
- 97) R. Connick and W. H. Mc Vey, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3182 (1949)
- 98) E. M. Larsen and A. M. Gammill, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3615 (1950)
- 99) R. Connick and W. H. Reas, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1171 (1951)
- 100) E. Larsen, J. Chem. Education 28, 529 (1951)
- 101) A. K. Mukherji, Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium, Pergamon Press, New York 1970, p. 1
- 102) W. B. Blumenthal, J. of Less Common Metals, 30, 39 (1973)
- 103) A. Seidell and W. Linke, Solubilities. Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th. ed. Chem. Soc., London 1965, Vol. II, p. 1689
- 104) M. Pourbaix, Corrosion, 25, 275 (1969)
- 105) T. R. Beck, Electrochimica Acta, 18, 807 (1973)
- 106) R. D. Misch, The Metallurgy of Zirconium, Ed. B. Lutzman and F. Kerze Mc Graw Hill, New York 1955, p. 663
- 107) L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York 1961, p. 257
- 108) G. C. Wood and C. Pearson, Corrosion Sci, 7, 119 (1967)
- 109) A. Charlesby, Acta Met. 1, 340 (1953)
- 110) F. F. Faizullin and N. D. Mazurenko, Soviet Electrochemistry 4, 195 (1968)
- 111) J. L. Whitton, J. Electrochem. Soc. 115, 58 (1968)

- 112) D.A.Vermilyea, General Electric Research Laboratory, Report No. 61 RL-(2859M) (1961)
- 113) K.Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York 1967, p.759
- 114) L.Young, Trans. Farad. Soc. 55, 632 (1959)
- 115) G.B.Adams Jr., P.Van Rysselberghe and M.Maraghini, J. Electroch. Soc. 102, 502 (1955)
- 116) G.B.Adams Jr., T.S.Lee, S.M.Draganov and P.Van Rysselberghe, J. Electroch. Soc. 105, 660 (1958)
- 117) R.E.Meyer, J. Electroch. Soc. 111, 147 (1964)
- 118) R.E.Meyer, J. Electroch. Soc. 112, 684 (1965)
- 119) R.E.Meyer, and S.Massey Zettl, J. Electroch. Soc. 112, 1092 (1965)
- 120) N.Hackerman and O.Cecil, J. Electroch. Soc. 101, 419 (1954)
- 121) M.Maraghini, G.B.Adams Jr. and P.Van Rysselberghe, J. Electroch. Soc. 101, 400 (1954)
- 122) Ya.M.Kolotyrkin, J. Electroch. Soc. 108, 209 (1961)
- 123) H.Gohr and E.Kalsch, Corrosion Sci, 9, 329 (1969)
- 124) M.F.Abd Rabboh and P.J.Boden, International Conference on Localized Corrosion, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa
- 125) Z.C.Smialowska and M.J.Czachor, Corrosion Sci, 11, 901 (1971)
- 126) I.Dugdale and J.B.Cotton, Corrosion Sci. 4, 397 (1964)
- 127) T.R.Beck, J. Electroch. Soc. 120, 1310 (1973)
- 128) R.E.Meyer, J. Electroch. Soc. 107, 847 (1960)
- 129) R.E.Meyer, J. Electroch. Soc. 110, 167 (1963)
- 130) V.M.Artemova, V.G.Govorukha and V.S.Derkul'Skaya, Soviet Electrochemistry, 7, 1182 (1971)
- 131) D.L.Douglass, Atom Energy Rev. 1, 71 (1963)
- 132) D.L.Douglass, Atom Energy Rev. Supplement 1971

- 133) B. Lutzman and F. Kerze, *The Metallurgy of Zirconium*, Mc Graw Hill, New York (1955)
- 134) B. Cox, *J. Electroch. Soc.* 108, 24 (1961)
- 135) J.C. Greenbank and S. Harper, *Electroch. Techn.* 4, 142 (1966)
- 136) B. Cox, AECL Report 3285 (1969)
- 137) J. B. Vander Sande and A. L. Bement, *J. Nuclear Mat.* 52, 115 (1974)
- 138) C. E. Ells, *J. Nuclear Mat.* 28, 129 (1968)
- 139) W. K. Boyd, Conference on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking. Ohio 1967, NACE, Houston 1969, p. 593
- 140) T. R. Beck, *J. Electroch. Soc.* 114, 551 (1967); 115, 890 (1968) y con E. A. Greens 116, 177 (1969)
- 141) T. R. Beck, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*. Ed. J. C. Scully, NATO, Bruselas 1971, p. 64
- 142) T. R. Beck, *Corrosion*, 30, 408 (1974)
- 143) D. T. Powell and J. C. Scully, *Corrosion*, 24, 151 (1968)
- 144) G. Sanderson, D. T. Powell and J. C. Scully, *Corrosion Sci.* 8, 473 (1968)
- 145) K. C. Thomas and R. J. Allio, *Nuclear Applications* 1, 252 (1965)
- 146) K. Mori, A. Takamura and T. Shimose, *Corrosion* 22, 29 (1966)
- 147) ~~H. S. Rosenbaum~~, *Electroch. Techn.* 4, 153 (1966)
- 148) J. C. Wood, *J. Nuclear Mat.* 45, 105 (1972/73)
- 149) A. Garlick and P. D. Wolfenden, *J. Nuclear Mat.* 41, 274 (1971)
- 150) A. K. Gaur and K. P. Singh, *Indian J. of Techn.* 8, 359 (1970)
- 151) B. Cox, *Corrosion*, 28, 207 (1972)
- 152) G. A. Cragnolino y J. R. Galvele, *Resúmenes Ira. Reunión Latinoamericana de Electroquímica*, La Plata 1972, p. 169
- 153) B. Cox, *Corrosion*, 29, 157 (1973)
- 154) R. L. Cowan, *International Conference on High Temperature, High Pressure Electrochemistry of Aqueous Solutions*, Surrey 1973, NACE, Houston, a ser publicado

- 155) I. Aitchison and B. Cox, *Corrosion* 28, 83 (1972)
- 156) B. Cox, ASTM-AIME Symposium on Zirconium in Nuclear Applications, Portland 1973, publicación previa
- 157) B. Cox and J. C. Wood, *Proceedings of Electrochemical Society Fall Meeting*, New York 1974, a ser publicado
- 158) K. Elayaperumal, P. K. DE and J. Balachandra, *Corrosion Sci.*, 11, 579 (1971)
- 159) P. K. DE, K. Elayaperumal and J. Balachandra, *Trans. SAEST (India)* 5, 15 (1970)
- 160) K. Elayaperumal, P. K. DE and J. Balachandra, *J. Nuclear Mat.* 45, 323 (1972/73)
- 161) A. Sawatzky, AECL Report 1046 (1960)
- 162) D. Gilroy and J. E. O. Mayne, *J. Appl. Chem.*, 12, 382 (1962)
- 163) W. Folcker, *Cinética Electroquímica*, EUDEBA 1971, p. 132
- 164) K. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York 1967, p. 763
- 165) J. H. Keeler, *Trans. ASM*, 47, 157 (1955)
- 166) A. Takamura, *Corrosion*, 23, 306 (1967)
- 167) J. R. Galvele y S. M. de De Micheli, en preparación
- 168) N. Pessal and C. Liu, *Electrochimica Acta*, 16, 1987 (1971)
- 169) M. G. Alvarez and J. R. Galvele, *Corrosion*, en publicación
- 170) M. G. Alvarez y J. R. Galvele, 2da. Reunión Latinoamericana de Electroquímica, Río de Janeiro 1974
- 171) C. J. Semino, Tesis, Universidad de Cambridge (Inglaterra) (1974)
- 172) T. R. Beck, *Electrochimica Acta*, 18, 815 (1973)
- 173) G. C. Wood and J. A. Richardson, *International Conference on Localized Corrosion*, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa
- 174) M. J. Pryor, *International Conference on Localized Corrosion*, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa
- 175) A. H. Cottrell, *Dislocations and plastic flow in crystals*, Oxford University Press, London 1963, p. 158

- 176) N.Sato, *Electrochimica Acta*, 16, 1683 (1971)
- 177) Z.S.Smialowska and M.J.Czachor, *Br. Corrosion J.* 4, 138 (1969)
- 178) W.Schwenk, *Corrosion*, 20, 129t (1964)
- 179) N.Sato, T.Nakagawa, K.Kudo and M.Sakashita, *Trans. JIM (Japón)*, 13, 103 (1972)
- 180) I. L. Rosenfeld and I. S. Danilov, *Corrosion Sci.*, 7, 129 (1967)
- 181) K.Vetter and H.H.Strehblow, *International Conference on Localized Corrosion, Virginia 1971, NACE, Houston 1974, publicación previa*
- 182) K.Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York 1967, p.618
- 183) K.Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York 1967, p.759
- 184) B. Cox, *AECL Report 4589* (1973)
- 185) L.Young, *Anodic Oxide Films*, Academic Press, London (1961) p. 19
- 186) N.Ramasubramain, *AECL Report 3082* (1968)
- 187) T.P.Hoar, *Electrode Processes*, Disc Faraday Soc. No.1 (1945), Butterworths, London 1961, p. 299
- 188) J.R.Galvele, *J. Electroch. Soc.*, en publicación
- 189) J.C.Banter, *J. Electroch. Soc.* 114, 508 (1967)
- 190) T.R. Beck, *J. Electroch. Soc.* 120, 1317 (1973)
- 191) L.G.Sillen and A.E.Martell, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, Chem. Soc. Special Publication No.17, London 1964
- 192) M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, New York 1966, p. 590
- 193) C.E.Wicks and F.E.Block, *Bulletin 605, Bureau of Mines (USA)* (1963), p.140
- 194) I.Maier, *Tesis, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad de Buenos Aires* (1975)
- 195) G.T.Hahn and A.R.Rosenfeld, *Trans. ASM*, 59, 909 (1966)
- 196) B.Cox, *Corrosion*, en publicación

- 197) J. Spurrier and J. C. Scully, Corrosion, 28, 453 (1972)
- 198) D. G. Westlake, J. Nuclear Mat. 7, 346 (1962)
- 199) K. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York 1967, p. 392
- 200) Handbook of Chemistry and Physics, Ed. R. C. Weast, CRC Press, 54th. ed.
Cleveland 1973/74, p. D-236 y D-223

